

## THESIS / THÈSE

### MASTER EN SCIENCES CHIMIQUES

#### Etude de polarisabilités et d'hyperpolarisabilités par les méthodes de la chimie quantique

Beudels, Laurent

*Award date:*  
1989

*Awarding institution:*  
Université de Namur

[Link to publication](#)

#### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

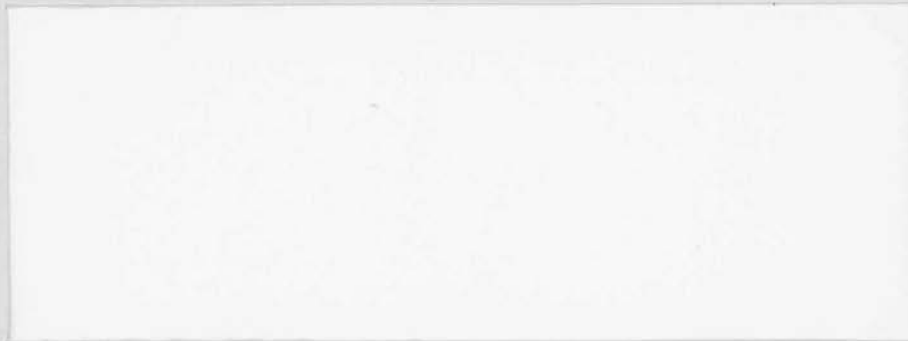
#### Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



FACULTÉS UNIVERSITAIRES N.D. DE LA PAIX  
NAMUR  
FACULTÉ DES SCIENCES

---



Mémoire présenté pour l'obtention du grade  
de Licencié en Sciences  
chimiques  
par



SB 11488 / 1989 / 7

FACULTES  
UNIVERSITAIRES  
N.-D. DE LA PAIX  
NAMUR

Bibliothèque



**Etude de polarisabilités et  
d'hyperpolarisabilités  
par les méthodes de la chimie quantique**

**Laurent BEUDELS**

**Juin 1989**

VLS 20194307

*Avant toutes choses, je tiens à remercier, le Professeur J.M. André et le Professeur J. Delhalle pour m'avoir accueilli au laboratoire de Chimie Théorique Appliquée, et pour m'avoir apporté les bases théoriques nécessaires à la réalisation de ce mémoire.*

*Je tiens, aussi, à exprimer ma reconnaissance au Docteur J. Fripiat, qui a toujours su apaiser les crises entre l'ordinateur et moi.*

*Ma plus profonde gratitude va à Magda, qui fut toujours là, prête à donner un conseil ou un coup de main et qui m'a apporté une aide énorme tout au long de ce travail.*

*Pour ce qui est de l'ambiance indispensable à tout bon travail, je la dois à Bérengère, Geneviève, Laurence, Claudine, Pascal et Benoît (quand ces deux derniers étaient présents!), et à tous les autres que j'oublie...*

*Enfin, pour m'avoir donné la vie, ainsi que le goût des études et du travail bien fait, je tiens à remercier ma mère et ses parents.*

Résumé.....	1
Abstract.....	2
I. INTRODUCTION .....	3
II. INTRODUCTION THEORIQUE .....	6
1. Origine de l'optique non-linéaire .....	6
1.1 Introduction.....	6
1.2 Polarisabilité statique et dynamique.....	7
2. Chimie quantique .....	8
2.1. Introduction.....	8
2.2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	9
2.3. Antisymétrie et exclusion de Pauli .....	10
2.4. Solution hydrogénoïde .....	10
2.5. Modèle indépendant (M.I.) .....	11
2.6. Méthode de Hartree-Fock .....	13
2.7. Méthode LCAO de Roothaan .....	15
3. Choix de fonctions de base	
4. Calcul quantique de polarisabilités et hyperpolarisabilités.....	29
4.1 Méthode du champ fini (FF) .....	29
4.2 Méthode de Hartree-Fock Couplée Perturbée (Coupled Perturbed Hartree-Fock-CPHF).....	32
a) Dérivée première .....	32
b) Dérivée seconde.....	34
c) Dérivée troisième.....	36
d) Dérivée quatrième.....	37
e) En résumé.....	38

III. RESULTATS .....	42
1. Optimisation de géométrie .....	42
1.1 CO <sub>2</sub> , OCS et CS <sub>2</sub> .....	42
1.2 Ethane et propane .....	43
1.3 Acétylène, allène et vinylimine .....	45
1.4 Cyclopropane, cyclopropène et propène .....	49
2. Energies et moments dipolaires .....	52
3. Polarisabilités (a) .....	57
3.1. Résultats obtenus par la méthode du Champ Fini (Finite Field).....	57
3.2. Résultats obtenus par la méthode de Hartree-Fock Couplé Perturbée.....	66
3.3. Polarisabilité statique .....	69
4. Première hyperpolarisabilité (b).....	73
5. Seconde hyperpolarisabilité (g).....	80
IV. CONCLUSIONS.....	84
V. REFERENCES.....	86



**Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix**  
**FACULTE DES SCIENCES**  
Rue de Bruxelles 61 - 5000 NAMUR  
Tél. 081/22.90.61 - Télex 59222 facnam-b - Téléfax 081/23.03.91

**Etude de polarisabilités et d'hyperpolarisabilités  
par les méthodes de la chimie quantique**

BEUDELS Laurent

Résumé

Les matériaux organiques et polymériques sont des candidats très intéressants pour l'optique non-linéaire. Dans le cadre des recherches sur ces matériaux, ce travail propose une étude de l'influence de la base sur le calcul de la polarisabilité  $\alpha$ , de la première hyperpolarisabilité  $\beta$  et de la seconde hyperpolarisabilité  $\gamma$ , de petites molécules: dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), sulfure de carbonyle ( $\text{OCS}$ ), disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ), éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), allène ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ), propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), cyclopropane ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), propène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), cyclopropène ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) et vinylimine ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ ). Nous avons choisi cinq bases différentes: STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G\* et 6-31G\*\*. Nos résultats montrent que les bases choisies sont incapables de redonner les valeurs expérimentales de polarisabilité  $\alpha$ , de première hyperpolarisabilité  $\beta$  et de seconde hyperpolarisabilité  $\gamma$ , mais sont capables de reproduire les tendances faisant du calcul un outil utile pour la modélisation de molécules en optique non-linéaire.

Mémoire de licence en Sciences Chimiques  
Juin 1989

Promoteur : Prof. J.M. André.

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix  
FACULTE DES SCIENCES  
Rue de Bruxelles 61 - 5000 NAMUR  
Tél. 081/22.90.61 - Télex 59222 facnam-b - Téléfax 081/23.03.91

## Etude de polarisabilités et d'hyperpolarisabilités par les méthodes de la chimie quantique

BEUDELS Laurent

### Abstract.

Organic and polymeric materials are good candidates for non linear optics. In relation to the fundamental research on this materials, this work proposes a study of the influence of the basis sets on the computation of the polarisability  $\alpha$ , the first hyperpolarisability  $\beta$ , and the second hyperpolarisability  $\gamma$ , of small molecules: carbone dioxide ( $\text{CO}_2$ ), carbonyl sulfide ( $\text{OCS}$ ), carbone disulfide ( $\text{CS}_2$ ), ethane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), acetylene ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), allene ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ), propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), cyclopropane ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), propene ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), cyclopropene ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) and vinylimine ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ ). We have chosen five different basis sets: STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G\* and 6-31G\*\*. Our results show that the chosen basis sets are unable to give experimental values of polarisability  $\alpha$ , first hyperpolarisability  $\beta$ , and second hyperpolarisability  $\gamma$ , but are able to reproduce the trends which make that the calculation are a useful tool in the design of non-linear optics molecules

Mémoire de licence en Sciences Chimiques  
Juin 1989

Promoteur : Prof. J.M. André.

---

## I. INTRODUCTION .

Si la première et la deuxième révolution industrielle sont liées respectivement à l'acier et à la machine à vapeur, la troisième est celle de l'ordinateur. En effet depuis trente ans, il a envahi tous les domaines possibles de notre vie quotidienne. Cependant, ce merveilleux outil nous montre que ses capacités ne sont pas infinies. Son système de traitement d'information au moyen de signaux électriques lui fixe irrémédiablement des limites. Il faut savoir qu'un ordinateur est composé de mémoires qui stockent les données (instructions et résultats) et des portes logiques qui commutent des signaux électriques représentant des valeurs binaires 0 et 1. Le temps de commutation de ces portes logiques est primordial: plus ce temps ainsi que l'espace dans lequel circule l'information seront diminués, plus performant sera l'ordinateur. De plus les signaux électriques circulent d'une région à une autre de l'ordinateur via des fils de connection, ce qui diminue leur vitesse et fait apparaître des interactions parasites entre les fils.

Or il n'est rien de plus "fin", ni de plus rapide qu'un faisceau de...lumière. Celui-ci est composé de photons qui se déplacent à très grande vitesse ( $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ) et surtout n'interagissent pas entre eux. Avec l'apparition de nouveaux matériaux dits "non-linéaires" qui sont sensibles à l'intensité lumineuse qui les traverse, l'idée de l'optoélectronique venait de naître [1-3]. En effet, ces matériaux sont opaques lorsqu'ils sont éclairés par une lumière d'intensité faible et deviennent au contraire transparents, si l'intensité lumineuse devient suffisante (et vice versa). Ces matériaux sont appelés des bistables optiques et pour faire apparaître ce phénomène, il faut employer des lasers (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

Cet état de bistabilité de certains matériaux n'est qu'une facette des multiples propriétés d'optique non-linéaire que l'on peut trouver lorsqu'on utilise une source d'intensité assez importante comme les LASERS. Ces différentes propriétés sont déjà bien connues pour des composés inorganiques, mais aujourd'hui, dans la lignée des recherches sur les polymères conducteurs, on s'intéresse aux capacités des composés organiques.

En effet, ceux-ci, outre le fait que ces matériaux possèdent des réponses non-linéaires semblables ou plus marquées que celles qui caractérisent les composés inorganiques, ils offrent les avantages suivants: leur seuil de dégradation optique est plus élevé (ils peuvent recevoir des intensités lumineuses plus importantes sans être dégradés); la réponse est quasi-instantanée (de l'ordre de la femtoseconde); enfin, ils possèdent la flexibilité de la synthèse organique et leur relative facilité de mise en oeuvre sous différentes formes (cristaux, cristaux liquides, films et couches minces, fibres, ...).

Mais avant d'en arriver à des réalisations plus pratiques, il faut passer par toutes les étapes de recherche et d'expérimentation. C'est au premier stade de la recherche qu'intervient la chimie quantique [4-6]. Le développement des méthodes de calcul permet de déterminer les propriétés électroniques des molécules, ce qui nous permet de sélectionner les systèmes les plus intéressants. Dans cette étude, nous nous sommes attachés à étudier 11 petites molécules possédant chacune des caractéristiques propres.

- Dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), sulfure de carbone ( $\text{OCS}$ ), disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ): molécules linéaires que l'on retrouve dans les polluants atmosphériques et qui ont des propriétés d'absorption infra-rouge. Le cas des molécules soufrées donnera des informations en outre sur l'effet de la présence d'atomes plus volumineux sur la polarisabilité et les hyperpolarisabilités.

- Ethane ( $C_2H_6$ ) et propane ( $C_3H_8$ ): Systèmes saturés où les électrons sont très liés aux noyaux.

- Acétylène ( $C_2H_2$ ) et allène ( $C_3H_4$ ): Systèmes insaturés possédant des centres riches en électrons  $\pi$  très localisés. De plus, les systèmes cumuléniques comme l'allène possèdent des doubles liaisons successives.

- Cyclopropane ( $C_3H_6$ ): Système saturé cyclique.

- Vinyl imine ( $C_3H_5N$ ): Présence d'un atome d'azote dans un système insaturé.

- Propène ( $C_3H_6$ ): Système insaturé terminé par un groupement méthyle.

- Cyclopropène: Système insaturé cyclique.

Au cours de ce mémoire, nous étudions les effets de base d'orbitales atomiques sur les polarisabilités de ces molécules modèles pour lesquelles des valeurs expérimentales sont disponibles.

Ce travail est divisé en quatre parties: après cette introduction, le chapitre II est consacré à la méthodologie. Nous y décrivons la méthode Hartree-Fock, les bases employées, ainsi que les différentes techniques utilisées pour calculer la polarisabilité ( $\alpha$ ) et les hyperpolarisabilités ( $\beta$  et  $\gamma$ ). Dans le chapitre III, nous décrivons les différentes géométries optimisées des molécules modèles avec les bases décrites précédemment. Nous comparons, dans le chapitre IV, les polarisabilités et hyperpolarisabilités expérimentales de ces mêmes molécules avec celles obtenues théoriquement. La dernière partie est consacrée aux conclusions de notre travail.

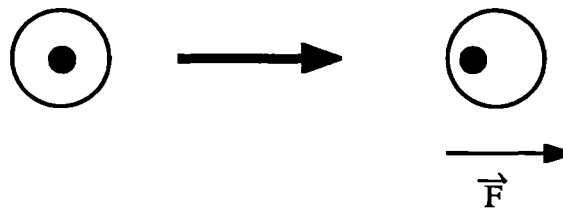
---

## II. INTRODUCTION THEORIQUE

### 1. Origine de l'optique non-linéaire [7-10]

#### 1.1 Introduction

Si nous appliquons un champ électrique  $F$ , sur une molécule, nous observons que le nuage électronique se déplace dans la direction de ce champ alors que le noyau se déplace dans la direction opposée.



Il apparaît une polarisation  $P$  de la matière qui est fonction du champ électrique appliqué  $P=P(F)$ . Au niveau macroscopique cette polarisation peut s'écrire comme un développement en série de Taylor:

$$(1-1) \quad P = P + \chi^{(1)} F + \chi^{(2)} FF + \chi^{(3)} FFF + \dots$$

où les coefficients  $\chi^{(1)}$  est appelé la susceptibilité linéaire et  $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots$  les susceptibilités non-linéaires.

Table 1. Susceptibilités linéaires et non-linéaires reliées aux différentes propriétés diélectriques de la matière.

Ordre	Molécule	Cristal	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_\sigma$	Effet	Utilisation possible
1	$\alpha$	$\chi^{(1)}$	$\omega$			$\omega$	Réfraction	Fibres optiques
2	$\beta$	$\chi^{(2)}$	$\omega$	$\omega$		$2\omega$	Génération de la seconde harmonique (GSH)	Doubleur de fréquence
			$\omega$	0		$\omega$	Effet optoélectronique (Pockels)	Modulateur optoélectronique
			$\omega$	$-\omega$		0	Rectification optique	Bistable hybride
			$\omega_1$	$\omega_2$		$\omega_1 \pm \omega_2$	Mélange de fréquences	Amplificateur paramétrique
3	$\gamma$	$\chi^{(3)}$	$\omega$	$\omega$	$\omega$	$3\omega$	Génération de la troisième harmonique (GTH)	Spectroscopie Raman
			$\omega$	$\omega$	0	$2\omega$	DC induit-GSH	
			$\omega$	0	0	$\omega$	Effet Kerr	Portes optiques ultra-rapides
			$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$	Mélange de fréquence	

L'équivalent microscopique de la polarisation est le moment dipolaire dont les composantes se développent de la même façon:

$$(1-2) \quad \mu_i = \mu_{i0} + \alpha_{ij} F_j + \beta_{ijk} F_j F_k + \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots$$

où  $\alpha$  est appelé polarisabilité,  $\beta$  et  $\gamma$ , la première et la seconde hyperpolarisabilité, respectivement.

### 1.2 Polarisabilité statique et dynamique

Si maintenant nous considérons l'aspect dynamique, nous devons tenir compte d'un champ oscillant et passer à:

$$(1-3) \quad \mathbf{F} = \mathbf{F}_0 \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t))$$

où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde et  $\omega$ , la pulsation de l'onde. La polarisabilité est donc fonction de la fréquence du champ électrique. En pratique, nous ne considérerons dans notre travail que les termes statiques. L'optique non-linéaire donne lieu à un certain nombre de phénomènes selon les fréquences utilisées. Les différentes propriétés sont résumées dans la table 1.



## 2. Chimie quantique [11]

### 2.1. Introduction

L'étude des paramètres électroniques des atomes et des molécules nécessite la détermination de la fonction d'onde du système qui est solution de l'équation de Schrödinger [12]:

$$(2-1) \quad H \Psi = E \Psi$$

Dans cette équation, H est l'opérateur hamiltonien, opérateur différentiel associé à l'énergie totale de la molécule. E est la valeur numérique de l'énergie de l'état considéré.  $\Psi$  est la fonction d'onde dépendant des coordonnées spatiales des noyaux et des électrons ( entre  $-\infty$  et  $+\infty$  ) et des coordonnées de spin ( nombre fini de valeurs correspondant aux composantes du moment angulaire de spin dans une direction particulière ) .  $|\Psi|^2$  est interprété en mécanique quantique comme une mesure de la probabilité de trouver les particules dans une configuration donnée.

L'opérateur H est la somme d'une partie cinétique ( T )

$$(2-2) \quad T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum \frac{1}{m_i} \nabla_i^2$$

où :

$$(2-3) \quad \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

et d'une partie potentielle ( V ):

$$(2-4) \quad V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

Dans le cas de particules identiques (électron-électron, noyau-noyau).

où  $r_{ij} = |r_{ij}| = |r_i - r_j|$  et  $q_i$  représente la charge de la particule et vaut  $-e$  pour un électron et  $Z_i e$  pour un noyau. Dans le cas de particules identiques (électron-électron, noyau-noyau). L'opérateur  $H$  est hermitique, ce qui implique que ses valeurs propres (dans ce cas-ci les énergies) sont réelles et ses fonctions propres sont orthogonales. On obtient donc la forme complète de cet opérateur, en unités atomiques:

$$(2-5) \quad H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2m_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

où  $N$  est le nombre d'électrons et  $M$ , le nombre de noyaux.

## 2.2. Approximation de Born-Oppenheimer [13]

Le fait que la masse du proton soit 1831 fois supérieure à celle de l'électron permet, en première approximation, de séparer les mouvements électroniques des mouvements nucléaires. Nous pouvons donc considérer les noyaux comme immobiles par rapport aux électrons. L'énergie cinétique des noyaux dans la relation (2-5) est négligée et le terme résultant de l'interaction entre les noyaux est considéré comme constant. Nous obtenons ainsi un opérateur dit électronique :

$$(2-6) \quad H^{\text{elec}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

et une équation de Schrödinger électronique :

$$(2-7) \quad H^{\text{elec}} \Psi^{\text{elec}} = E^{\text{elec}} \Psi^{\text{elec}}$$

où  $\Psi^{\text{elec}}$  dépend des coordonnées  $r_i$  des électrons et des positions fixes des noyaux alors que  $E^{\text{elec}}$  ne dépend que de ces dernières ( $R_A$ ).

L'énergie totale  $E_0$  est la somme de l'énergie électronique et du terme de répulsion nucléaire.

$$(2-8) \quad E_0 = E^{\text{elec}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

### 2.3. Antisymétrie et exclusion de Pauli

Une fonction d'onde à plusieurs électrons est antisymétrique par rapport à l'inversion des coordonnées,  $x$ , d'espace et de spin de deux électrons.

$$(2-9) \quad \Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N)$$

Ce principe entraîne l'annulation de la probabilité de trouver deux électrons aux mêmes coordonnées.

$$(2-10) \quad \Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_i, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_i, \dots, x_N) = 0$$

Il est donc impossible de trouver deux électrons de même nombre quantique en un même point de l'espace: c'est le principe d'exclusion de Pauli.

### 2.4. Solution hydrogénoïde [14]

Seuls l'atome d'hydrogène et les atomes hydrogénoïdes (un noyau et un électron) donnent une solution rigoureuse de l'équation de Schrödinger :

$$(2-11) \quad \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \Psi = E \Psi$$

La solution de l'équation est une fonction d'onde monoélectronique  $\Psi$ , parfois appelée orbitale:

$$(2-12) \quad \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

où  $r, \theta, \phi$  sont les coordonnées polaires du système,  $n$ , le nombre quantique principal ( $1 \leq n \leq \infty$ ),  $l$ , le nombre quantique azimutal ( $0 \leq l \leq (n-1)$ ) et  $m$ , le nombre quantique magnétique ( $-l \leq m \leq l$ ).

## 2.5. Modèle indépendant (M.I.)

Dans cette approche, nous décidons de supprimer le terme gênant la résolution des systèmes polyélectroniques: le terme de répulsion électronique qui dépend des coordonnées de deux électrons en même temps. Nous obtenons un nouvel opérateur:

$$(2-13) \quad H^{MI} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ = \sum_i h_i = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right)$$

La fonction d'onde est remplacée par un produit d'orbitales :

$$(2-14) \quad \Psi_0^{MI} = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N)$$

Nous devons donc résoudre une série d'équations de Schrödinger monoélectroniques:

$$(2-15) \quad h_i^{MI} \phi_i(i) = \epsilon_i \phi_i(i)$$

où  $i$  va de 1 à  $N$ .  $\epsilon_i$  est l'énergie monoélectronique et l'énergie totale s'exprime comme:

$$(2-16) \quad E_{\text{elec}}^{MI} = \sum_i^M \epsilon_i$$

Pour assurer l'antisymétrie, les spinorbitales sont arrangées sous forme d'un déterminant de Slater [15]:

$$(2-17) \quad \Psi_0^{MI} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(1) & \dots & \dots & \phi_N(N) \end{bmatrix}$$

où  $(1/\sqrt{N!})$  est le facteur de normalisation assurant que le produit scalaire  $\langle \Psi_0^{MI} | \Psi_0^{MI} \rangle$  vaut l'unité. Les spinorbitales  $\phi$  correspondent au produit d'une partie spatiale (orbitale)  $\phi_j(r_i)$  et d'une partie de spin  $g_j(\omega_i)$  (égale à  $\alpha$  ou  $\beta$ ):

$$(2-18) \quad \phi_j(i) = \phi_j(r_i) g_j(\omega_i)$$

Dans les cas où tous les électrons sont appariés, il existe autant d'électrons de spin  $\alpha$  que d'autres de spin anti-parallèle  $\beta$ ; ce qui donne le déterminant de Slater suivant :

$$(2-19) \quad \Psi_0^{MI} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) & \dots & \phi_1(N)\alpha(N) \\ \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) & \dots & \phi_1(N)\beta(N) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{\frac{N}{2}}(1)\beta(1) & \dots & \dots & \phi_{\frac{N}{2}}(N)\beta(N) \end{bmatrix}$$

## 2.6. Méthode de Hartree-Fock [16-17]

Nous utilisons une fonction d'onde du type ( 2-19 ) avec l'opérateur hamiltonien complet, même si elle n'est pas fonction propre de cet opérateur  $H^{ex}$ , tenant compte de la répulsion nucléaire. L'énergie est obtenue par:

$$(2-20) \quad E = \langle \Psi_0 | H^{ex} | \Psi_0 \rangle$$

Le théorème des variations dit que l'énergie, ainsi, trouvée est supérieure ou égale à celle obtenue à partir de la fonction d'onde exacte :

$$(2-21) \quad E' = \langle G | H^{elec} | G \rangle \geq E_0 = \langle \psi_0 | H^{elec} | \psi_0 \rangle$$

où  $G$  est une fonction d'onde quelconque,  $E_0$ , l'énergie totale exacte,  $\psi_0$ , la fonction d'onde exacte.

Nous appliquons ce théorème pour rechercher la meilleure fonction d'onde possible. La seule liberté réside dans le choix des orbitales  $\varphi_i$ . C'est pourquoi on impose:

$$(2-22) \quad \frac{\partial E}{\partial \varphi_i} = 0 \quad i = 1, \dots, \frac{N}{2}$$

en maintenant l'orthogonalité:

$$(2-23) \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Nous arrivons ainsi, à l'équation de Hartree-Fock:

$$(2-24) \quad h_0(i) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

équation aux valeurs propres où:

$$(2-25) \quad h_0(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V^{HF}(i)$$

est l'opérateur monoélectronique de Fock et

$$(2-26) \quad V^{HF}(i) = \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} (2J_j - K_j)$$

est le potentiel de Hartree-Fock pour un système à couche fermées.

$J_j$  est appelé opérateur de Coulomb

$$(2-27) \quad J_j(i) \varphi_i(r_i) = \int \frac{\varphi_j^*(r_j) \varphi_j(r_j)}{r_{ij}} dr_j \varphi_i(r_i)$$

et  $K_j$ , l'opérateur d'échange

$$(2-28) \quad K_j(i) \varphi_i(r_i) = \int \frac{\varphi_j^*(r_j) \varphi_i(r_j)}{r_{ij}} dr_j \varphi_j(r_i)$$

Ces deux derniers potentiels décrivent les interactions moyennes Coulombiennes et d'échange ressenties par l'électron  $i$  et créées par la présence des autres électrons. L'équation sera résolue de manière itérative et donne, comme solutions, un jeu d'orbitales orthonormées  $\{\varphi(k)\}$  et d'énergies correspondantes  $\{\varepsilon(k)\}$ .

L'énergie totale de l'état fondamental s'écrit:

$$(2-29) \quad E_{\text{elec}}^{\text{HF}} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \epsilon_i - \sum_i^{\frac{N}{2}} \sum_j^{\frac{N}{2}} (2 J_{ij} - K_{ij})$$

où:

$$(2-30) \quad J_{ij} = \int \varphi_i^*(r_j) \int \frac{\varphi_j^*(r_j) \varphi_j(r_j)}{r_{ij}} dr_j \varphi_i(r_i) dr_i$$

et

$$(2-31) \quad K_{ij} = \int \varphi_i^*(r_i) \int \frac{\varphi_j^*(r_j) \varphi_i(r_j)}{r_{ij}} dr_j \varphi_j(r_i) dr_i$$

## 2.7. Méthode LCAO de Roothaan [18]

Cette méthode permet de résoudre l'équation de Hartree-Fock, en utilisant un développement en termes de fonctions de base, de l'équation différentielle:

$$(2-32) \quad h_0(i) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

Roothaan a montré qu'en introduisant un jeu de fonctions de base connues  $\{\chi_q(r)\}$ , cette équation peut être convertie en un jeu d'équations algébriques résolu par une approche matricielle habituelle où:

$$(2-33) \quad \varphi_i = \sum_{q=1}^m C_{iq} \chi_q$$

Dans cette approche, on prend généralement comme fonctions de base, des orbitales atomiques centrées sur les noyaux d'où le nom L.C.A.O. ( Linear Combination of Atomic Orbitals ).



En théorie, il faut un nombre  $\omega$ , infini, de fonctions de base . En pratique, ce nombre est fini, ce qui est une approximation dans la résolution de l'équation et qui peut être lourde de conséquences.

Nous introduisons le développement dans l'équation de Hartree-Fock et nous multiplions le tout , scalairement par  $\langle \chi_p |$  , pour obtenir:

$$(2-34) \quad \sum_p C_{ip} \langle \chi_p | h_0 | \chi_q \rangle = \epsilon_i \sum_p C_{ip} \langle \chi_p | \chi_q \rangle$$

Nous définissons:

$$(2-35) \quad \langle \chi_p | h_0 | \chi_q \rangle = F_{pq}$$

comme un élément de la matrice carrée de Fock  $\mathcal{F}$  et

$$(2-36) \quad \langle \chi_p | \chi_q \rangle = S_{pq}$$

comme un élément de la matrice carrée de recouvrement  $\mathcal{S}$ . Nous obtenons ainsi:

$$(2-37) \quad \sum_q F_{pq} C_{iq} = \epsilon_i \sum_q S_{pq} C_{iq}$$

$$(2-38) \quad \mathcal{F} \mathcal{C} = \mathcal{S} \mathcal{C} \mathcal{E}$$

où  $\mathcal{C}$  est la matrice carrée des coefficients L.C.A.O. et  $\mathcal{E}$  est la matrice diagonale des énergies de orbitales  $\epsilon_i$ .

Nous normalisons le système par:

$$(2-39) \quad \mathcal{C}^+ \mathcal{S} \mathcal{C} = 1$$

$$(2-40) \quad F_{pq} = T_{pq} - \sum_A^M Z_A V_{pq}(A) + \sum_r \sum_s D_{rs} [2(pq|rs) - (pr|qs)]$$

où :

$$(2-41) \quad T_{pq} = \langle \chi_p | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi_q \rangle$$

est l'intégrale monoélectronique d'énergie cinétique,

$$(2-42) \quad V_{pq}(A) = \langle \chi_p | \frac{1}{r_{iA}} | \chi_q \rangle$$

l'intégrale monoélectronique d'attraction nucléaire,

$$(2-43) \quad D_{rs} = \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{ar}^* C_{as}$$

l'élément de la matrice densité  $\mathcal{D}$ , et

$$(2-44) \quad (pq | rs) = \iint \chi_p^*(1) \chi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r^*(2) \chi_s(2) dr_1 dr_2$$

l'intégrale biélectronique d'interaction électronique apparaît à la fois dans le terme d'échange et le terme coulombien. Il faut maintenant résoudre l'ensemble de ces équations matricielles par:

$$(2-45) \quad \mathcal{X}^+ \mathcal{T} \mathcal{X} = \mathcal{T}'$$

où  $\mathcal{X}$  est une matrice intervenant dans une transformation unitaire, on a de plus:

$$(2-46) \quad \mathcal{X}^+ \mathcal{S} \mathcal{X} = \mathbf{1}$$

$$(2-47) \quad \mathcal{X}^{-1} \mathcal{C} = \mathcal{C}' \text{ ou } \mathcal{C} = \mathcal{X} \mathcal{C}'$$

qui, remplacée dans l'équation (2-38) et en multipliant scalairement par  $\mathbf{X}^+$  donne:

$$(2-48) \quad \mathbf{X}^+ \mathbf{F} \mathbf{X} \mathbf{C}' = \mathbf{X}^+ \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}' \epsilon$$

$$(2-49) \quad \mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \epsilon$$

qui est une représentation matricielle d'un système aux valeurs propres dont nous diagonalisons  $\mathbf{F}'$  pour obtenir  $\mathbf{C}'$ , ensuite nous repassons à  $\mathbf{C}$  par l'équation (2-47). Nous obtenons ainsi l'énergie totale du système:

$$(2-50) \quad E_0 = \sum_p \sum_q^M D_{pq} F_{pq} + \sum_p \sum_q D_{pq} T_{pq} - \sum_A^M \sum_p \sum_q^M D_{pq} V_{pq}(A) + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Le système est résolu de manière itérative avec un seuil de convergence fixé, dans notre travail, à  $10^{-8}$  unités atomiques (u.a.) sur l'énergie SCF qui est la plus sensible à une erreur dans le calcul de la fonction d'onde.

Remarque: La méthode de Hartree-Fock introduit, malgré tout, une erreur de corrélation car elle ne traite pas les interactions instantanées entre les électrons [11].

$$(2-51) \quad E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_0 < 0$$

En plus de l'énergie, le calcul théorique permet aussi d'obtenir:

- La charge atomique:

$$(2-52) \quad \rho(r) = 2 \sum_a^{\frac{N}{2}} |\varphi_a(r)|^2 \\ = 2 \sum_p \sum_q D_{pq} \chi_p(r) \chi_q(r)$$

L'analyse de population de Mulliken [19]:

$$\begin{aligned}
 (2-52) \quad \rho(r) &= 2 \sum_a^{\frac{N}{2}} |\varphi_a(r)|^2 \\
 &= 2 \sum_p \sum_q D_{pq} \chi_p(r) \chi_q(r) \\
 \int \rho(r) dr &= 2 \sum \sum D_{pq} S_{pq}
 \end{aligned}$$

où  $S_{pq}$  est l'intégrale de recouvrement entre les deux spinorbitales  $\chi_p$  et  $\chi_q$ ,

$$(2-53) \quad Q_{pq} = 2 D_{pq} S_{pq}$$

où  $Q_{pq}$  est la population de recouvrement entre les orbitales  $\chi_p$  et  $\chi_q$ .

De là, nous arrivons à:

$$\sum D_{qq} + \sum_p \sum_{q>p} Q_{pq} = n$$

- Le moment dipolaire:

$$(2-54) \quad \mu_{op} = - \sum_i^N r_i + \sum_A^M Z_A R_A$$

est l'opérateur moment dipolaire. Le moment dipolaire total s'écrit:

$$\begin{aligned}
 (2-55) \quad \mu &= \langle \Psi_0 | \mu_{op} | \Psi_0 \rangle \\
 &= -2 \sum_p \sum_q D_{pq} \langle \chi_p | r | \chi_q \rangle + \sum_A^M Z_A R_A
 \end{aligned}$$

- Le premier potentiel d'ionisation (P.I.):

qui par le théorème de Koopmans, vaut moins l'énergie de la dernière orbitale occupée HOMO,  $\varphi_a$ :

$$(2-56) \quad \text{P.I.} = -\epsilon_a$$

- L'électroaffinité (E.A.):  
qui par le même théorème vaut l'énergie de la première orbitale inoccupée LUMO,  
 $\Phi_r$ :

$$(2-57) \quad EA = \epsilon_r$$

- L'énergie de première transition optique:

$$(2-58) \quad \Delta E = \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}$$

### 3. Choix de fonctions de base:

Comme nous l'avons dit précédemment, la résolution de l'équation de Hartree-Fock repose sur le choix d'une base de fonctions, représentant les orbitales moléculaires. Il existe plusieurs types de fonction: fonctions de Slater, fonctions gaussiennes,...

- Les fonctions de Slater ( Slater Type Orbital-STO )

L'intérêt de ce type de fonction réside dans le fait qu'elle présente un comportement correct de la densité électronique au noyau, mais elle présente l'inconvénient que les intégrales à plus de deux centres sont difficiles à résoudre.

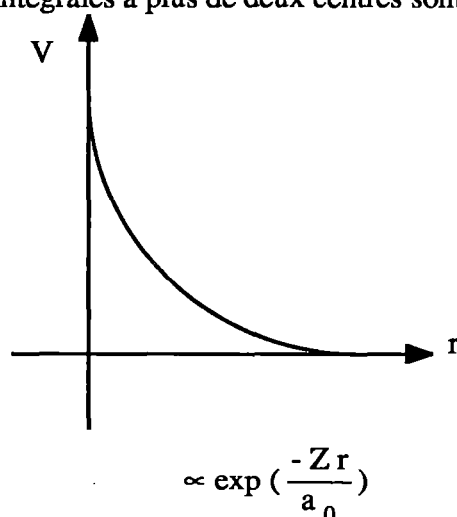


Fig. 1: Représentation graphique de la fonction de Slater.

- Les fonctions gaussiennes ( Gaussian Type Orbitals-GTO )

Ces fonctions présentent l'avantage que le produit de deux gaussiennes redonne une gaussienne ce qui permet de calculer rapidement des intégrales à plus de deux centres. Néanmoins, la fonction gaussienne ne présente pas un comportement correct au noyau car elle introduit une continuité en  $r=0$ . A grande distance, la fonction gaussienne décroît plus rapidement que la fonction de Slater.

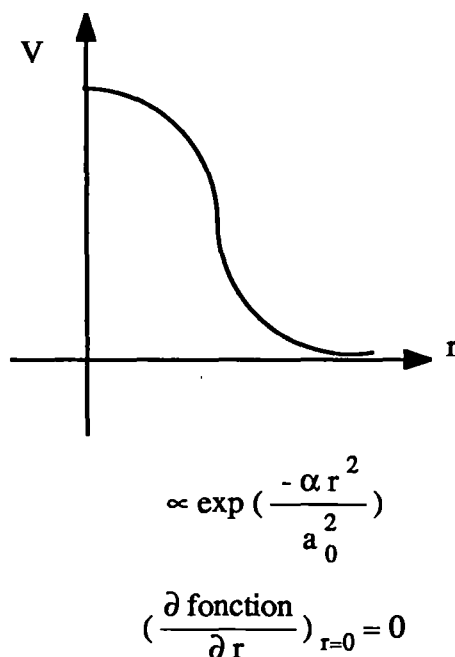


Fig. 2: Représentation graphique de la fonction gaussienne.

- Représentation de la fonction de Slater par des fonctions gaussiennes.

Pour utiliser les avantages de ces deux types de fonctions, Pople et ses collaborateurs [20-22] proposent de simuler la fonction de Slater  $\chi_p(r)$  par une combinaison de fonctions gaussiennes  $g_v$  contractées en orbitales atomiques  $\chi_p$  :

$$(3-1) \quad \chi_p(r) = \sum_v d_v g_v(\alpha_v, r)$$

Le choix des gaussiennes se fait par minimisation soit de l'énergie, soit de l'erreur quadratique entre la fonction de Slater et les fonctions gaussiennes .

Les bases que nous avons utilisées sont les suivantes:

- STO-3G[20]: Chaque orbitale atomique occupée dans l'atome isolé est représentée par une somme des trois gaussiennes (Table 2).
- 3-21G [21]: Les orbitales de coeur sont représentées par trois gaussiennes et les orbitales de valence sont décomposées en deux et une gaussiennes (Table 3).

- 6-31G [22]: Les orbitales de coeur sont représentées par six gaussiennes et les orbitales de valence sont décomposées en trois et une gaussiennes (Table 4).
- 6-31G\* [23]: Même chose que la précédente mais en plus, on ajoute des fonctions de polarisation, c'est à dire des couches inoccupées dans l'atome isolé, dans notre cas des orbitales vides de type d sur les atomes lourds (Table 5).
- 6-31G\*\* [24]: Dans cette dernière base, nous ajoutons aussi des fonctions de polarisation de type p sur l'atome d'hydrogène (Table 5).



**Table 2:** Description des facteurs d'échelle, des exposants et des coefficients des orbitales gaussiennes de la base minimale STO-3G, pour les atomes d'hydrogène, de carbone, d'oxygène, d'azote et de soufre [20].

Atome	Orbitale	Facteur d'échelle	Exposant	Coefficient S	Coefficient P
H	1s	1.24	0.222766 D+01	0.154329 D+00	
			0.405771 D+00	0.535328 D+00	
			0.109818 D+00	0.444635 D+00	
C	1s	5.67	0.222766 D+01	0.154329 D+00	
			0.405771 D+00	0.535328 D+00	
			0.109818 D+00	0.444635 D+00	
	2sp	1.72	0.994203 D+00	-0.999672 D-01	0.155916 D+00
			0.231031 D+00	0.399513 D+00	0.607684 D+00
			0.751386 D-01	0.700115 D+00	0.391957 D+00
O	1s	7.66	Idem		
	2sp	2.25			
N	1s	6.67	Idem		
	2sp	1.95			
S	1s	15.47	0.405771 D+00	0.535328 D+00	
			0.109818 D+00	0.444635 D+00	
	2sp	5.79	0.994203 D+00	-0.999672 D-01	0.155916 D+00
			0.231031 D+00	0.399513 D+00	0.607684 D+00
			0.751386 D-01	0.700115 D+00	0.391957 D+00
	3sp	2.05	0.482854 D+00	-0.219620 D+00	0.105876 D-01
			0.134715 D+00	0.225595 D+00	0.595167 D+00
			0.527266 D-01	0.900398 D+00	0.462001 D+00

**Table 3:** Description des facteurs d'échelle, des exposants et des coefficients des orbitales gaussiennes de la base étendue 3-21G, pour les atomes d'hydrogène, de carbone, d'oxygène, d'azote et de soufre [21].

Atome	Orbitale	Facteur d'échelle	Exposant	Coefficient S	Coefficient P
H	1s	1.10	0.450180 D+01	0.156285 D+00	
			0.681444 D+00	0.904691 D+00	
	1s	1.10	0.151398 D+00	0.100000 D+01	
C	1s	1.00	0.172256 D+03	0.617669 D-01	
			0.259109 D+02	0.358794 D+00	
			0.553385 D+01	0.700713 D+00	
	2spI	1.00	0.366498 D+01	-0.395897 D+00	
			0.770545 D+00	0.121584 D+01	
	2spO	1.00	0.195857 D+00	0.100000 D+01	
O	1s	1.00	0.322037 D+03	0.592394 D-01	
			0.484308 D+02	0.351500 D+00	
			0.104206 D+02	0.707658 D+00	
	2spI	1.00	0.740294 D+01	-0.404453 D+00	
			0.157620 D+01	0.122156 D+01	
	2spO	1.00	0.373684 D+00	0.100000 D+00	
N	1s	1.00	0.242766 D+03	0.598657 D-01	
			0.364851 D+02	0.352955 D+00	
			0.731449 D+01	0.706513 D+00	
	2spI	1.00	0.542522 D+01	-0.413301 D+01	
			0.114915 D+01	0.122442 D+01	
	2spO	1.00	0.283205 D+00	0.100000 D+01	
S	1s	1.00	0.121062 D+04	0.650071 D-01	
			0.182747 D+03	0.382040 D+00	
			0.396673 D+02	0.676545 D+00	
	2sp	1.00	0.522236 D+02	-0.100310 D+00	
			0.119629 D+02	0.650877 D-01	
			0.328911 D+01	0.981455 D+00	
	3spI	1.00	0.122384 D+01	-0.286089 D+00	
			0.457303 D+00	0.122806 D+01	
	3spO	1.00	0.142269 D+00	0.100000 D+01	

**Table 4:** Description des facteurs d'échelle, des exposants et des coefficients des orbitales gaussiennes de la base étendue 6-31G, pour les atomes d'hydrogène, de carbone, d'oxygène, d'azote et de soufre [22].

Atome	Orbitale	Facteur d'échelle	Exposant	Coefficient S	Coefficient P
H	1s	1.00	0.187311 D+02	0.334946 D-01	
			0.282539 D+01	0.234727 D+00	
			0.640122 D+00	0.813757 D+00	
	1s	1.00	0.161278 D+00	0.100000 D+01	
C	1s	1.00	0.340752 D+04	0.183474 D-02	
			0.457370 D+03	0.140373 D-01	
			0.103949 D+03	0.688426 D-01	
			0.292102 D+02	0.232184 D+00	
			0.928666 D+01	0.467941 D+00	
			0.316393 D+01	0.362312 D+00	
	2spI	1.00	0.786827 D+01	-0.119332 D+00	0.689991 D-01
			0.188129 D+01	-0.160854 D+00	0.316424 D+00
			0.544249 D+00	0.114346 D+01	0.744308 D+00
	2spO	1.00	0.168714 D+00	0.10000 D+01	0.100000 D+01
O	1s	1.00	0.548467 D+04	0.183107 D-02	
			0.825235 D+03	0.139502 D-01	
			0.188047 D+03	0.684451 D-01	
			0.529645 D+02	0.232714 D+00	
			0.168976 D+02	0.470193 D+00	
			0.579964 D+01	0.358521 D+00	
	2spI	1.00	0.155396 D+02	-0.110778 D+00	0.708743 D-01
			0.359993 D+01	-0.148026 D+00	0.339753 D+00
			0.101376 D+01	0.113077 D+01	0.727159 D+00
	2spO	1.00	0.270006 D+00	0.100000 D+01	0.100000 D+01

Table 4': suite.

Atome	Orbitale	Facteur d'échelle	Exposant	Coefficient S	Coefficient P
N	1s	1.00	0.417351 D+04	0.183477 D-02	
			0.627458 D+03	0.139946 D-01	
			0.142902 D+03	0.685866 D-01	
			0.402343 D+02	0.232241 D+00	
			0.128202 D+02	0.469070 D+00	
	2spI	1.00	0.439044 D+01	0.360455 D+00	
			0.116264 D+02	-0.114961 D+00	0.675797 D-01
			0.271628 D+01	-0.169117 D+00	0.323907 D+00
	2spO	1.00	0.772218 D+00	0.114585 D+01	0.740895 D+00
			0.212031 D+00	0.100000 D+01	0.100000 D+01
S	1s	1.00	0.219171 D+05	0.186924 D-02	
			0.330149 D+04	0.142303 D-01	
			0.754146 D+03	0.696962 D-01	
			0.212711 D+03	0.238487 D+00	
			0.679896 D+02	0.483307 D+00	
			0.230515 D+02	0.338074 D+00	
	2sp	1.00	0.423735 D+03	-0.237677 D-02	0.406101 D-02
			0.100710 D+03	-0.316930 D-01	0.306813 D-01
			0.321599 D+02	-0.113317 D+00	0.130452 D+00
			0.118079 D+02	0.560900 D-01	0.327205 D+00
			0.463110 D+01	0.592255 D+00	0.452851 D+00
			0.187025 D+01	0.455006 D+00	0.256042 D+00
	3spI	1.00	0.261584 D+01	-0.250374 D+00	-0.145105 D-01
			0.922167 D+00	0.669570 D-01	0.310263 D+00
			0.341287 D+00	0.105451 D+01	0.754483 D+00
	3spO	1.00	0.117167 D+00	0.100000 D+01	0.100000 D+01

**Table 5:** Description des facteurs d'échelle, des exposants et des coefficients des fonctions de polarisation des bases étendues 6-31G\* et 6-31G\*\*, pour les atomes d'hydrogène, de carbone, d'oxygène, d'azote et de soufre [23-24].

Atome	Orbitale	Facteur d'échelle	Exposant	Coefficient P	Coefficient D
H	2p	1.00	0.110000 D+01	1.000000	
C	6d	1.00	0.800000 D+00		1.000000
O	6d	1.00	0.800000 D+00		1.000000
N	6d	1.00	0.800000 D+00		1.000000
S	6d	1.00	0.650000 D+00		1.000000

#### 4. Calcul quantique de polarisabilités et hyperpolarisabilités.

Nous avons utilisé deux méthodes pour calculer les polarisabilités et hyperpolarisabilités: la méthode du champ fini (Finite Field-FF) et la méthode CPHF "Coupled Perturbed Hartree-Fock".

##### 4.1 Méthode du champ fini (FF) [4-6] [26-29]

Dans cette méthode, nous introduisons directement le champ électrique  $F$  dans l'opérateur  $h_0$  de l'équation de Hartree - Fock. Nous obtenons :

$$(4-1) \quad h = h_0 - \mu F$$

où  $q r F$  vient de l'interaction entre le champ  $F$  et le moment dipolaire ( $q r$ ).

La résolution de l'équation de Roothan donne :

$$(4-2) \quad F_{pq}(F) = T_{pq} - \sum_A^M Z_A V_{pq}(A) + M_{pq}(F) \\ + \sum_{r,s} D_{rs}(F) [2(pq|rs) - (pr|qs)]$$

où  $M_{pq}$  représente l'interaction moment dipolaire-champ :

$$(4-3) \quad M_{pq}(F) = \langle \chi_p | r | \chi_q \rangle F \\ = \langle \chi_p | x | \chi_q \rangle F_x + \langle \chi_p | y | \chi_q \rangle F_y + \langle \chi_p | z | \chi_q \rangle F_z$$

De là, nous obtenons une énergie  $E_0(F)$  et un moment dipolaire  $\mu_i(F)$  selon le champ appliqué.

Par définition :

$$(4-4) \quad \frac{df(x)}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

$$(4-5) \quad \mu_i = \left( \frac{\partial E_0}{\partial F_i} \right)_0$$

Nous pouvons différentier le moment dipolaire  $\mu$  par rapport au champ  $F$ , ce qui nous donne les composantes de la polarisabilité ( $\alpha_{ii}$ ):

$$(4-6) \quad \alpha_{ii} = \left( \frac{\partial \mu_i (F_i)}{\partial F_i} \right)_0 = \frac{\mu_i (F_i) - \mu_i (-F_i)}{2F_i} \text{ à champ nul}$$

( $F \rightarrow 0$ ).

$$(4-7) \quad = - \left( \frac{\partial^2 E_0}{\partial F_i^2} \right) \cong \frac{E_0 (F_i) - 2E_0 (0) + E_0 (-F_i)}{F_i^2}$$

Nous pouvons effectuer la même démarche pour la première hyperpolarisabilité :

$$(4-8) \quad \beta_{iii} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_i^2} \right) \cong \frac{\mu_i (F_i) - 2\mu_i (0) + \mu_i (-F_i)}{2F_i^2}$$

$$= -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^3 E_0}{\partial F_i^3} \right) \cong \frac{E_0 (3F_i) - E_0 (-3F_i) - 3(E_0 (F_i) - E_0 (-F_i))}{16F_i^3}$$

$$(4-9) \quad \beta_{ijj} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_j^2} \right)_0 \cong \frac{\mu_i (F_j) - 2\mu_i (0) + \mu_i (-F_j)}{2F_j^2}$$

De même pour la seconde hyperpolarisabilité :

$$(4-10) \quad \gamma_{iii} = \frac{1}{6} \left( \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial F_i^3} \right)_0 \cong \frac{\mu_i (3F_i) - \mu_i (-3F_i) - 3(\mu_i (F_i) - \mu_i (-F_i))}{48F_i^3}$$

$$\gamma_{iii} = -\frac{1}{6} \left( \frac{\partial^4 E_0}{\partial F_i^4} \right)_0 \cong \frac{E_0 (2F_i) + E_0 (-2F_i) - 2(2E_0 (F_i) - 3E_0 (0) + 2E_0 (-F_i))}{6F_i^4}$$

Pour éviter les erreurs d'arrondis sur les différentes différenciation des moments dipolaires, nous utilisons une méthode numérique basée sur le principe d'extrapolation à la limite de Richardson [30]: la méthode de Romberg. En prenant des intervalles de  $F$  constants, les dérivées se simplifient et nous pouvons écrire :

$$(4-11) \quad \alpha_{zz}^{ij} = \frac{4^i \alpha_{zz}^{i-1,j} - \alpha_{zz}^{i-1,j-1}}{4^i - 1}$$

Il faut un champ  $F$  assez important pour diminuer l'erreur absolue sur  $\alpha$  :

$$(4-12) \quad \Delta \alpha_{ii} = \frac{\Delta \mu_i (F_i) + \Delta \mu_i (-F_i)}{2 F_i}$$

$$(4-13) \quad \Delta \mu_i = | \mu_i (n+1 \text{ interactions}) - \mu_i (n \text{ interactions}) |$$

et un champ  $F$  assez faible pour pouvoir négliger les termes d'ordres supérieurs à un dans l'expression:

$$(4-14) \quad \mu = \mu_0 + \alpha F + \frac{1}{2} \beta F F + \frac{1}{6} \gamma F F F + \dots$$

En pratique, nous utilisons des champs de 0.001 u.a. et 0.002 u.a. dans chaque direction de l'espace.

Remarque: L'évaluation de la seconde hyperpolarisabilité  $\gamma$  par différenciations successives du moment dipolaire doit être considérée avec la plus grande prudence. En effet la méthode étant numérique, il y a une imprécision due aux chiffres significatifs. C'est pourquoi nous ne rapportons que les  $\alpha$  et  $\beta$  calculés par la méthode du champ fini.



## 4.2 Méthode de Hartree-Fock Couplée Perturbée (Coupled Perturbed Hartree-Fock-CPHF) [31]

Cette méthode est analogue à celle du champ fini. La différence réside dans la résolution des dérivées de l'énergie pour obtenir les polarisabilités et les hyperpolarisabilités. Ces propriétés sont développées de manière analytique alors qu'elles sont évaluées de manière numérique dans la méthode du champ fini.

### a) Dérivée première

L'énergie totale (SCF) moléculaire qu'il nous faudra dériver est donnée par:

$$(4-15) \quad E = V_{\text{nuc}} + 2 \sum_{st} D_{st} \langle s|h|t \rangle + \sum_{stuv} D_{st} D_{uv} [2(st|uv) - (su|tv)]$$

où

$$(4-16) \quad D_{st} = \sum_i^{\text{occ}} C_{si}^* C_{ti}$$

sont les éléments de la matrice densité définis en terme de coefficients d'orbitales atomiques.  $\langle s|h|t \rangle$  et  $(st|uv)$  sont les intégrales mono et biélectroniques respectivement.

Nous allons utiliser les abréviations suivantes:

$$(4-17) \quad E^a = \frac{\partial}{\partial a} E$$

$$(4-18) \quad h_{st} = \langle s|h|t \rangle$$

$$(4-19) \quad [st|uv] = [2(st|uv) - (su|tv)]$$

La dérivée partielle de (4-15) d'ordre a est donc:

$$(4-20) \quad E^a = V_{nuc}^a + 2 \sum_{st} D_{st} h_{st}^a + \sum_{stuv} D_{st} D_{uv} [st | uv]^a \\ + 2 \sum_{st} D_{st}^a h_{st} + 2 \sum_{stuv} D_{st}^a D_{uv} [st | uv]$$

Les termes  $D^a$  peuvent être réécrits

$$(4-21) \quad D_{st}^a = \sum_i^{occ} (C_{st}^{a*} C_{ti} + C_{si}^* C_{ti}^a)$$

A partir des formules (2-38) et (2-39), nous arrivons à:

$$(4-22) \quad \mathbb{C}^{(a+)} \mathbb{S} \mathbb{C} + \mathbb{C}^{(+)} \mathbb{S} \mathbb{C}^{(a)} = - \mathbb{C}^{(+)} \mathbb{S}^{(a)} \mathbb{C}$$

En regroupant les deux derniers termes de (4-20), nous obtenons

$$(4-23) \quad \sum_{st} D_{st}^a (h_{st} + \sum_{uv} D_{uv} [st | uv]) = \sum_{st} D_{st}^a F_{st}$$

et en utilisant l'équation (4-21):

$$(4-24) \quad \sum_{st} D_{st}^a F_{st} = \sum_i^{occ} \sum_{st} (C_{si}^{a*} F_{st} C_{ti} + C_{si}^* F_{st} C_{ti}^a) \\ = \sum_i^{occ} \sum_{st} (C_{si}^{a*} S_{st} C_{ti} \epsilon_i + \epsilon_i C_{si}^* S_{st} C_{ti}^a)$$

Et par (4-22):

$$(4-25) \quad \sum_{st} D_{st}^a F_{st} = - \sum_i^{occ} C_{si}^* S_{st}^a C_{ti} \epsilon_i$$

En remettant tous les termes dans l'équation (4-20), nous avons:

$$(4-26) \quad E^a = V_{nuc}^a + 2 \sum_{st} D_{st} h_{st}^a + \sum_{stuv} D_{st} D_{uv} [st | uv]^a \\ - 2 \sum_i^{occ} C_{si}^* S_{st}^a C_{ti} \epsilon_i$$

Si nous imposons que le champ électrique n'affecte pas les fonctions de base, ni le potentiel nucléaire, les quantités  $V_{nuc}^a$ ,  $[st | uv]^a$  et  $S^a$  sont égales à zéro. La

dérivée première de l'énergie SCF se simplifie et nous avons:

$$(4-27) \quad E^a = 2 \sum_{st} D_{st} h_{st}^a$$

où

$$(4-28) \quad h_{st}^a = \langle s | \mu_a | t \rangle$$

b) Dérivée seconde

Nous allons différencier la formule (4-27):

$$(4-29) \quad E^{ab} = 2 \sum_{st} D_{st}^b h_{st}^a$$

Cette dérivée seconde est indépendante de l'ordre de dérivation, de telle sorte que l'on peut donc interchanger a et b dans cette expression. Nous avons besoin d'évaluer la première dérivation des coefficients des fonctions d'onde pour construire  $D^a$  via l'équation (4-21). Ceux-ci peuvent être résolus par les équations CPHF [32-36], en se rappelant que  $S^a$  est nulle dans ce cas ci. Nous partons de la dérivée première de l'équation de Hartree-Fock (2-38).

$$(4-30) \quad \mathcal{F}^a \mathcal{C} + \mathcal{F} \mathcal{C}^a = \mathcal{S} \mathcal{C}^a \varepsilon + \mathcal{S} \mathcal{C} \varepsilon^a$$

et en multipliant par  $\mathcal{C}^+$

$$(4-31) \quad \mathcal{C}^+ \mathcal{F}^a \mathcal{C} + \mathcal{C}^+ \mathcal{F} \mathcal{C}^a = \mathcal{C}^+ \mathcal{S} \mathcal{C}^a \varepsilon + \varepsilon^a$$

A ce stade, il convient de définir les dérivées des coefficients en terme de coefficients et de définir les matrices dérivées des orbitales moléculaires.

$$(4-32) \quad \mathcal{C}^a = \mathcal{C} \mathcal{U}^a$$

$$(4-33) \quad \mathcal{C}^{ab} = \mathcal{C} \mathcal{U}^{ab}$$

$$(4-34) \quad \mathcal{B}^a = \mathcal{C}^+ \mathcal{F}^a \mathcal{C}$$

$$(4-35) \quad \mathcal{B}^{ab} = \mathcal{C}^+ \mathcal{F}^{ab} \mathcal{C}$$

Avec ces définitions, nous pouvons réécrire (4-31)

$$(4-36) \quad \mathcal{B}^a + \varepsilon \mathcal{U}^a = \mathcal{U}^a \varepsilon + \varepsilon^a$$

Dans une solution canonique où  $\varepsilon^a$  est diagonale, cette équation peut être utilisée pour résoudre les éléments non-diagonaux de  $\mathcal{U}^a$ , où  $\varepsilon_{ij}^a = 0$

$$(4-37) \quad \mathcal{U}_{ij}^a = \frac{\mathcal{B}_{ij}^a}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}$$

Elle n'est cependant pas définie si les orbitales  $i$  et  $j$  sont dégénérées. Donc, nous adoptons une approche non-canonique où seules les éléments non-diagonaux de  $\varepsilon^a$  sont nécessairement nuls de telle sorte que l'équation ci-dessus est utilisée pour résoudre uniquement les éléments non-diagonaux de  $\mathcal{U}^a$ . Les éléments diagonaux de  $\mathcal{U}^a$  satisfont donc l'équation (4-22) et donc,

$$(4-38) \quad \mathcal{U}^{a+} + \mathcal{U}^a = 0$$

Nous faisons comme choix arbitraire:

$$(4-39) \quad \mathcal{U}_{ij}^a = 0$$

pour les éléments diagonaux de  $\mathcal{U}^a$ . Les éléments non-diagonaux donnés par (4-37) satisfont aussi l'équation (4-38). Ce système peut être résolu de manière itérative. Partant de  $h^a$  comme donnée initiale pour  $\mathcal{F}^a$ ,  $\mathcal{U}^a$  peut être construit à partir de (4-34) et (4-37).

La dérivée de la matrice densité peut être calculée à partir de (4-32) et (4-21), alors que la dérivée de la matrice de Fock,

$$(4-40) \quad \mathcal{F}_{st}^a = h_{st}^a + \sum_{uv} D_{uv}^a [st | uv]$$

peut être utilisée pour construire une nouvelle dérivée de la matrice de Fock. Les étapes précédentes peuvent être répétées jusqu'à ce que les éléments de  $\mathcal{U}_{ij}^a$  ne

varient plus de manière significative entre deux itérations. Quand  $\mathcal{U}^a$  a convergé, la dérivée seconde de l'énergie SCF, donnée par (4-29), peut être évaluée.

#### c) Dérivée troisième

Nous différencions de nouveau l'équation (4-24)

$$(4-41) \quad E^{abc} = 2 \sum_{st} D_{st}^{bc} h_{st}^a$$

Dupuis [31] procède de la même façon que précédemment, mais nous n'entrerons pas dans les détails de sa démonstration. Il arrive à:

$$(4-42) \quad D_{st}^{bc} = \sum_i^{\text{occ}} (C_{si}^{bc*} C_{ti} + C_{si}^{b*} C_{ti}^c + C_{si}^{c*} C_{ti}^{bi} + C_{si}^* C_{ti}^{bc})$$

$$(4-43) \quad \begin{aligned} \sum_{st} (C_{si}^* C_{ti}^{bc} + C_{si}^{bc*} C_{ti}) F_{st}^a &= \sum_i \sum_{st} [ (C_{si}^{a*} C_{ti} + C_{si}^{bc*} C_{ti}^a) F_{st}^{bc} \\ &+ (C_{si}^{c*} C_{ti}^a + C_{si}^{a*} C_{ti}^c) F_{st}^b + (C_{si}^{a*} C_{ti}^b + C_{si}^{b*} C_{ti}^a) F_{st}^c ] \\ &- \sum_{ij}^{\text{occ}} \sum_{st} [ (C_{si}^{a*} C_{tj}^b + C_{si}^{ab} C_{tj}^a) S_{st} \epsilon_{ji}^c + (C_{si}^{c*} C_{tj}^a + C_{si}^{a*} C_{tj}^c) \\ &S_{st} \epsilon_{ji}^b + (C_{si}^{b*} C_{tj}^c + C_{si}^{c*} C_{tj}^b) S_{st} \epsilon_{ji}^a ] \end{aligned}$$

donnant:

$$(4-44) \quad E^{abc} = 4 R \sum_{ij}^{\text{occ}} \sum_{kl} [ \{ U_{ki}^{a*} G_{kl}^b U_{li}^c - U_{ki}^{a*} G_{ij}^b U_{jk}^c \} + \{ bca \} + \{ cab \} ]$$

où  $R$  projette la partie réelle de l'expression et,  $\{bca\}$  et  $\{cab\}$  signifient qu'il y a seulement permutation sur les indices supérieurs.

Cette expression peut être utilisée pour évaluer la dérivée d'ordre trois de l'énergie en utilisant les mêmes matrices  $\mathcal{U}^a$  et  $\mathcal{B}^a$  dérivées dans la solution CPHF de la dérivée seconde de l'énergie.

#### d) Dérivée quatrième

Le calcul de la dérivée quatrième suit le même cheminement, ce qui nous donne:

$$(4-45) \quad E_{abcd} = 4 R \sum_{ij} \sum_{st}^{\text{occ}} [\{ C_{si}^{a*} F_{st}^b C_{ti}^{cd} + C_{si}^{a*} F_{st}^{bd} C_{ti}^c \\ + C_{si}^{ad*} F_{st}^b C_{ti}^c - C_{si}^{a*} S_{st} C_{tj}^c \epsilon_{ji}^{bd} - C_{si}^{a*} S_{st} C_{tj}^{cd} \epsilon_{ji}^b \\ - C_{si}^{ad*} S_{st} C_{tj}^c \epsilon_{ji}^b \} + \{ bcad \} + \{ cabd \}]$$

Dupuis [31] arrive à:

$$(4-46) \quad E_{abcd} = 4 R \sum_{ij} \sum_{st}^{\text{occ}} [\{ U_{ki}^{a*} G_{kl}^b U_{li}^{cd} + U_{ki}^{a*} G_{kl}^{bd} U_{li}^c \\ + U_{ki}^{ad*} G_{kl}^b U_{li}^c - U_{ki}^{a*} U_{kj}^c G_{ji}^{bd} - U_{ki}^{a*} U_{kj}^c U_{ji}^{bd} (\epsilon_i - \epsilon_j) \\ - U_{ki}^{a*} U_{kj}^c G_{jl}^b U_{li}^d - U_{ki}^{a*} U_{kj}^c G_{jl}^d U_{li}^b \\ - U_{ki}^{a*} U_{kj}^{cd} G_{ji}^b - U_{ki}^{ad*} U_{kj}^c G_{ji}^b \} + \{ bcad \} + \{ cabd \}]$$

expression utilisable pour évaluer la dérivée quatrième de l'énergie.

e) En résumé

$$\mu_a^{(0)} = -2 \sum_{st} D_{st} \langle s | \mu_a | t \rangle$$

$$\alpha_{a,b} = -2 \sum_{st} D_{st}^b \langle s | \mu_a | t \rangle$$

$$\beta_{a,b,c} = -4 R \sum_{ij}^{\text{occ}} \sum_{kl} [\{U_{ki}^{a*} G_{kl}^b U_{li}^c - U_{ki}^{a*} G_{ij}^b U_{jk}^c\} + \{bca\} + \{cab\}]$$

$$\begin{aligned} \gamma_{a,b,c,d} = & -4 R \sum_{ij}^{\text{occ}} \sum_{st} [\{U_{ki}^{a*} G_{kl}^b U_{li}^{cd} + U_{ki}^{a*} G_{kl}^{bd} U_{li}^c \\ & + U_{ki}^{ad*} G_{kl}^b U_{li}^c - U_{ki}^{a*} U_{kj}^c G_{ji}^{bd} - U_{ki}^{a*} U_{kj}^c U_{ji}^{bd} (\epsilon_i - \epsilon_j) \\ & - U_{ki}^{a*} U_{kj}^c G_{jl}^b U_{li}^d - U_{ki}^{a*} U_{kj}^c G_{jl}^d U_{li}^b \\ & - U_{ki}^{a*} U_{kj}^{cd} G_{ji}^b - U_{ki}^{ad*} U_{kj}^c G_{ji}^b + \{bcad\} + \{cabd\}] \end{aligned}$$

Enfin, pour conclure la partie méthodologique, signalons qu'il existe trois systèmes d'unités en optique non-linéaire: le système international (SI) pour lequel  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , les "unités Limey" qui correspondent au SI mais avec  $\epsilon_0 = 1$  et le système d'unités électrostatiques (u.e.s-c.g.s.) pour lequel  $\epsilon_0 = 1$ . Au table 6, nous reportons le facteur de conversion entre le SI et le système d'unités atomiques. Dans le cadre de notre mémoire, nous avons choisi d'exprimer tous nos résultats en unités atomiques.

Table 6: Facteur de conversion entre le système international (S.I.) et le système d'unités atomiques (u.a.) pour quelques grandeurs utiles.

Quantité physique	1 u.a. =
Longueur	$5.2918 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Masse	$9.1095 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$
Charge	$1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Energie	$4.3598 \cdot 10^{-18} \text{ J (=27.2 eV)}$
Moment dipolaire	$8.4784 \cdot 10^{-30} \text{ C m (=2.5418 D)}$
Polarisabilité	$1.6488 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} (=1.4819 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3)$
Hyperpolarisabilité $\beta$	$3.2063 \cdot 10^{-53} \text{ C}^3 \text{ m}^3 \text{ J}^{-2}$
Hyperpolarisabilité $\gamma$	$6.2352 \cdot 10^{-65} \text{ C}^4 \text{ m}^4 \text{ J}^{-3}$
Champ électrique	$5.1423 \cdot 10^{11} \text{ V m}^{-1}$



---

### III. RESULTATS

#### 1. Optimisation de géométrie

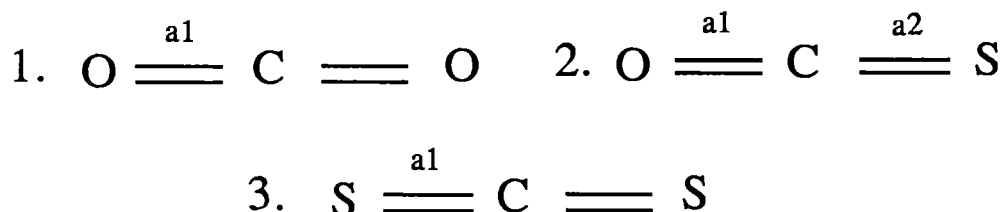
Les calculs que nous avons effectués sont du type Restricted Hartree-Fock (RHF)*ab initio* c'est à dire qu'aucune approximation n'est faite lors de l'évaluation des intégrales biélectroniques. Le programme utilisé pour l'optimisation de géométrie est le programme *ab initio* GAUSSIAN82 de la Carnegie-Mellon University [37].

##### 1.1 CO<sub>2</sub>, OCS et CS<sub>2</sub>

Dans la table 7, nous reportons les longueurs de liaison ( $A_n$  avec  $n=1,2$ ) pour le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le sulfure carbonyle (COS) et le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>). Nous remarquons que nos résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment par Pople [25] pour les bases 3-21G et 6-31G.

Si nous comparons les longueurs de liaison obtenues théoriquement avec les valeurs expérimentales, nous observons que la liaison C=O est la mieux rendue dans la base 6-31G. Par contre, la liaison C=S est mieux approchée dans la base 6-31G\* où l'on ajoute des fonctions de polarisation (d) sur les atomes lourds. Nous pouvons attribuer cette différence au fait que l'atome d'oxygène a seulement deux électrons en plus que l'atome de carbone alors que l'atome de soufre en a dix en plus. Il s'en suit que la représentation de l'atome de soufre par une base 6-31G n'est pas suffisante et que des fonctions de polarisation sont nécessaires.

Table 7: Evolution des paramètres géométriques des molécules de CO<sub>2</sub>, COS et CS<sub>2</sub> en fonction des cinq bases étudiées.



	STO-3G	3-21G	3-21G [25]	6-31G	6-31G*	6-31G*[25]	Exp [38]
1. a1	1.187	1.155	1.155	1.161	1.143	1.143	1.162
2. a1	1.175	1.139	1.139	1.144	1.131	1.131	1.16
a2	1.548	1.626	1.626	1.624	1.572	1.572	1.56
3. a1	1.532	1.579	1.578	1.584	1.544	1.544	1.553

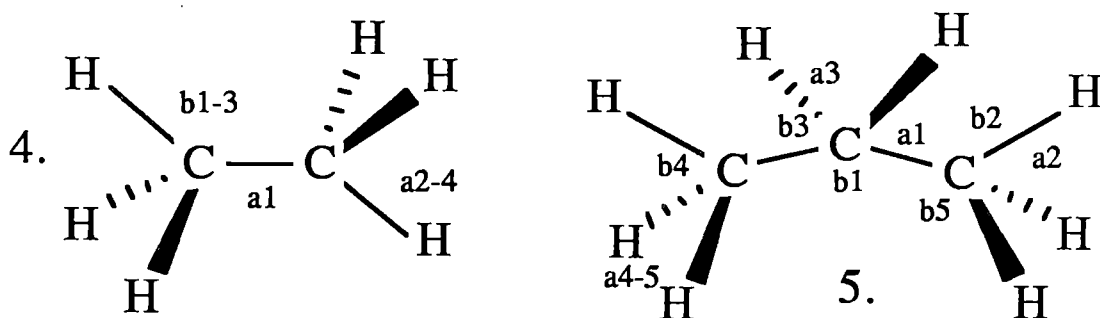
## 1.2 Ethane et propane

Dans le cas de l'éthane et du propane qui sont des molécules saturées, nous avons aussi optimisé les angles de valence (CCC et CCH) tout en maintenant les angles de torsion (angle dièdre entre deux plans formés chacun par trois atomes liés) des atomes d'hydrogène à 120°. Les longueurs de liaison ( $a_n$  avec  $n=1,2,\dots$ ) et les angles de valence ( $b_n$  avec  $n=1,2,\dots$ ) sont représentés à la table 8.

Nous observons que pour l'éthane les distances et les angles de valence sont assez bien représentés par la base minimale tandis que le calcul en base 6-31G\*\* reproduit mieux les distances C-C. Par contre les angles de valence CCH sont encore plus surestimés dans cette base. Le fait d'ajouter des fonctions de polarisation aux carbones (6-31G\*) puis aux hydrogènes (6-31G\*\*) modifie légèrement les distances et les angles de valence impliquant ces atomes.

Si nous prenons le cas du propane, le même raisonnement peut être fait avec un meilleur résultat pour la base 6-31G\*\*.

Table 8: Evolution des paramètres géométriques des molécules d'éthane et de propane en fonction des cinq bases étudiées.



		STO-3G	3-21G	3-21G [25]	6-31G	6-31G*	6-31G*[25]	6-31G**	Exp.[38]
4.	a1	1.537	1.542	1.542	1.53	1.527	1.527	1.526	1.526
	a2	1.086	1.084	1.084	1.084	1.085	1.085	1.085	1.088
	a3	1.086	1.084	1.084	1.084	1.085	1.085	1.085	1.088
	a4	1.086	1.084	1.084	1.084	1.085	1.085	1.085	1.088
	b1	110.7	110.7	110.7	111.1	111.2	111.2	111.1	107.4
	b2	110.7	110.7	110.7	111.1	111.2	111.2	111.1	107.4
	b3	110.7	110.7	110.7	111.1	111.2	111.2	111.1	107.4

Table 8: Suite

5.	a1	1.542	1.542	1.540	1.533	1.530	1.528	1.53	1.526
	a2	1.086	1.084	1.084	1.084	1.086		1.086	1.091
	a3	1.088	1.084	1.084	1.085	1.086	1.087	1.086	1.098
	a4	1.085	1.084	1.085	1.085	1.086	1.086	1.086	1.091
	a5	1.086	1.084		1.085	1.086		1.086	1.091
	b1	111.6	110.9	111.6	111.7	111.7	112.7	111.9	112.4
	b2	110.6	111.1	111.1	111.3	111.3	111.3	111.3	111.2
	b3	109.6	109.8	110.5	109.8	109.8	107.6	109.9	106.1
	b4	110.6	110.4		110.9	110.9		111.0	111.2
	b5	110.7	110.3		111.0	111.1		111.1	111.2

### 1.3 Acétylène, allène et vinylimine

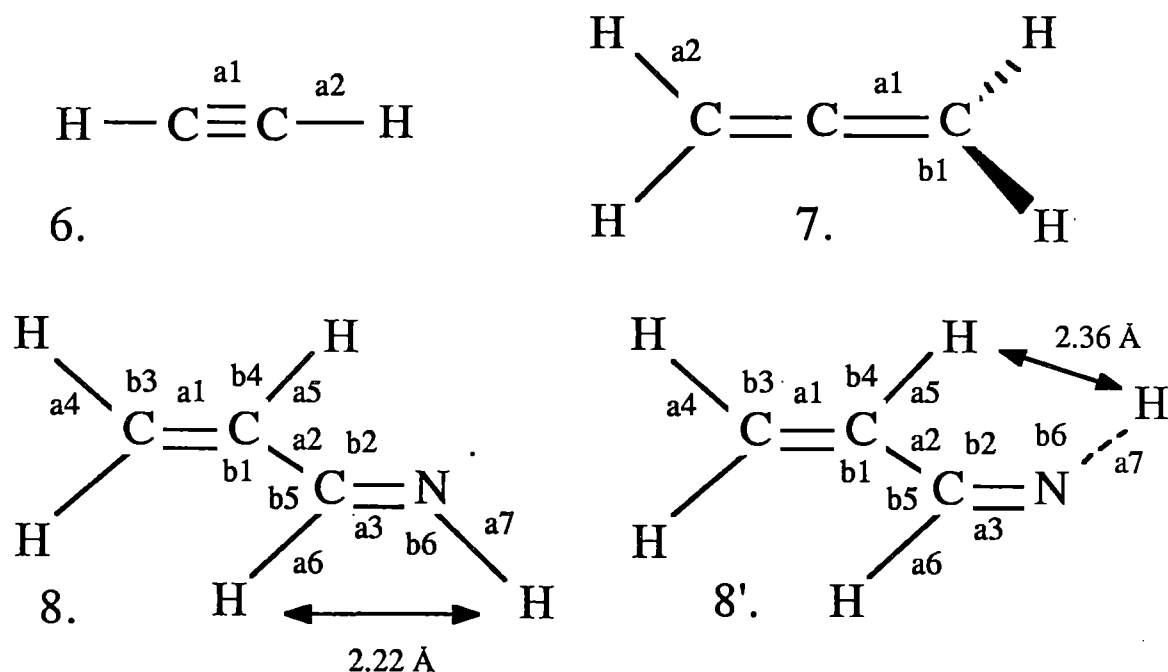
Le troisième type de molécules que nous avons étudiées sont des systèmes avec des électrons  $\pi$  impliquant soit une triple liaison soit des liaisons doubles C=C et C=N.

Les molécules étudiées sont l'acétylène, l'allène et la vinylimine pour laquelle deux conformations sont possibles, une conformation cis et une conformation trans. Les paramètres géométriques sont repris dans la table 9.

Dans le cas de l'acétylène et de l'allène, la triple liaison comme les liaisons doubles sont le mieux rendues avec la base 6-31G. Quant aux angles de valence CCH ils sont surestimés dans les cinq bases, la base 6-31G\*\* donnant le meilleur résultat.

Dans le cas de la vinylimine, il y a deux conformations possibles dues à la présence de l'hydrogène sur l'azote. Malheureusement, nous ne possédons pas de données expérimentales. Nous pouvons signaler que la liaison double C=C calculée en 6-31G\*\* augmente de 0.08 Å par rapport à celle obtenue avec la base minimale STO-3G. La liaison simple C-C et la liaison double C=N diminuent, quant à elles de  $\pm 0.024$  Å dans le cas de la conformation cis. Si nous comparons les deux conformations en base 6-31G\*\*, nous n'observons pratiquement aucune différence entre les distances et les angles de valence. Le changement de configuration cis/trans se marque surtout pour le paramètre b2, l'angle de valence CCN, qui passe de 121.1° pour la forme cis à 126.7° pour la forme trans. Cela nous indique qu'il y a une plus grande répulsion entre les atomes d'hydrogène dans la forme 8 que dans la forme 8'. Nous devons signaler que le système est considéré plan.

**Table 9:** Evolution des paramètres géométriques des molécules d'acétylène, d'allène et de vinylimine en fonction des cinq bases étudiées.



		STO-3G	3-21G	3-21G [25]	6-31G	6-31G*	6-31G*[25]	6-31G**	Exp. [38]
6.	a1	1.168	1.187	1.187	1.194	1.185	1.185	1.186	1.203
	a2	1.065	1.050	1.050	1.053	1.057	1.056	1.05	1.061
7.	a1	1.287	1.292	1.292	1.299	1.295	1.295	1.295	1.308
	a2	1.082	1.074	1.074	1.073	1.075	1.075	1.075	1.087
	b1	121.9	121.3	121.3	121.4	121.1	121.1	121.0	118.2

Table 9: Suite

		STO-3G	3-21G	6-31G	6-31G*	6-31G**
8.	a1	1.312	1.318	1.325	1.321	1.320
	a2	1.495	1.469	1.463	1.471	1.471
	a3	1.279	1.259	1.266	1.255	1.254
	a4	1.082	1.073	1.073	1.075	1.076
	a5	1.083	1.072	1.073	1.075	1.076
	a6	1.092	1.082	1.082	1.086	1.087
	a7	1.047	1.012	1.005	1.048	1.004
	b1	123.2	122.7	123.1	122.7	122.7
	b2	120.5	120.9	121.0	121.1	121.1
	b3	122.0	121.8	121.8	121.7	121.7
	b4	121.4	122.0	121.5	121.6	121.5
	b5	115.4	115.0	116.0	115.7	115.6
	b6	108.8	114.8	115.6	111.5	111.5
8'	a1	1.312	1.318	1.325	1.32	1.320
	a2	1.497	1.474	1.469	1.475	1.475
	a3	1.278	1.259	1.266	1.254	1.254
	a4	1.082	1.073	1.073	1.075	1.075
	a5	1.084	1.075	1.076	1.078	1.078
	a6	1.090	1.077	1.076	1.081	1.083
	a7	1.048	1.016	1.008	1.007	1.007
	b1	123.4	122.4	122.9	122.7	122.6
	b2	126.8	127.1	126.7	126.8	126.7
	b3	122.0	121.8	121.8	121.7	121.6
	b4	120.7	120.4	120.2	120.4	120.4
	b5	115.5	115.1	116.2	115.7	115.6
	b6	108.7	114.9	115.7	111.6	111.6

#### 1.4 Cyclopropane, cyclopropène et propène

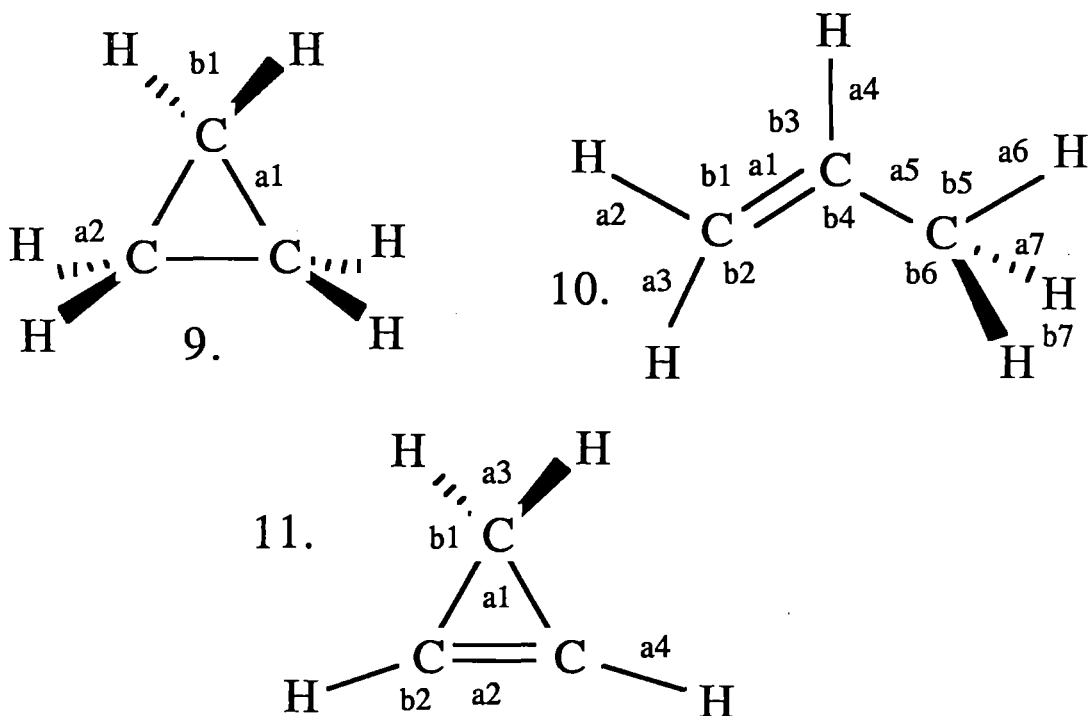
Enfin, nous présentons dans la table 10, les paramètres optimisés pour le cyclopropane, le cyclopropène et le propène.

La géométrie du cyclopropane est aussi assez bien rendue, par rapport à la géométrie expérimentale avec toutefois une sous-estimation des différents paramètres.

Dans le cas du cyclopropène et du propène, nous nous sommes limités, pour une question de temps à l'optimisation de géométrie en base 3-21G et 6-31G\*\*. Nous observons qu'il n'y a pratiquement pas de différence entre ces bases.



Table 10: Evolution des paramètres géométriques des molécules de cyclopropane, de cyclopropène et de propène en fonction des cinq bases étudiées.



		STO-3G	3-21G	3-21G [25]	6-31G	6-31G*	6-31G*[25]	6-31G**	Exp [38]
9.	a1	1.502	1.512	1.512	1.505	1.497	1.497	1.49	1.510
	a2	1.080	1.071	1.071	1.072	1.075	1.075	1.076	1.089
	b1	113.8	114.8	114.8	113.6	114.0	114.0	114.0	115.1

Table 10: Suite

		3-21G	3-21G [25]	6-31G**	Exp [38]
10.	a1	1.315	1.315	1.314	1.336
	a2	1.074	1.074	1.077	1.091
	a3	1.073	1.073	1.075	1.081
	a4	1.076	1.076	1.079	1.090
	a5	1.510	1.510	1.502	1.501
	a6	1.083	1.083	1.084	1.085
	a7	1.085	1.085	1.087	1.098
	b1	121.8	121.8	121.7	120.5
	b2	121.7	121.7	121.5	121.5
	b3	119.5	119.5	118.8	119.0
	b4	124.7	124.7	125.2	124.3
	b5	111.1	111.1	111.4	111.2
	b6	126.6	126.6	126.8	126.6
	b7	107.2	107.2	106.8	106.2
11.	a1	1.522	1.522	1.495	1.515
	a2	1.280	1.280	1.276	1.300
	a3	1.074	1.075	1.083	1.087
	a4	1.058	1.058	1.067	1.070
	b1	122.5	122.5	123.4	123.5
	b2	149.5	149.5	150.1	149.9

## 2. Energies et moments dipolaires

Nous avons repris dans la table 11, les énergies Hartree-Fock (exprimées en unités atomiques) et les moments dipolaires (exprimés en Debye) pour les molécules étudiées en fonction des différentes bases. Quelques valeurs expérimentales pour le moment dipolaire sont aussi reprises.

Nous observons que plus la base est étendue, plus l'énergie du système totale diminue puisque la description des orbitales moléculaires est meilleure. Si nous comparons des molécules comme le cyclopropane et le propène qui sont isoélectroniques, nous observons que le propène est un système plus stable que le cyclopropane. De même l'allène l'est plus que le cyclopropène. Cette différence vient du fait qu'un cycle à trois pièces est très tendu et donc pas très stable.

Si on compare les formes cis et trans de la vinylimine, nous observons que la forme cis est plus stable de  $0.6 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , ce qui est négligeable. A ce stade nous ne pouvons différencier les deux formes.

Table 11: Energies totale Hartree-Fock (en u.a.) et moments dipolaires (en Debye) des molécules étudiées en fonction des cinq bases choisies.

		STO-3G	3-21G	6-31G	6-31G*	6-31G**	Exp [41]
CO <sub>2</sub>	E (H.F.)	-185.068	-186.561	-187.514	-187.634	-187.634	0.712
OCS	E (H.F.)	-504.403	-507.667	-510.156	-510.260	-510.260	
	$\mu$ (D.)	0.2517	0.4888	0.0416	0.1420	0.1420	
CS <sub>2</sub>	E (H.F.)	-823.724	-828.756	-832.789	-832.884	-832.884	0.083
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	E (H.F.)	-78.306	-78.793	-79.197	-79.228	-79.238	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	E (H.F.)	-116.886	-117.613	-118.215	-118.263	-118.275	
	$\mu$ (D.)	0.0240	0.0350	0.0503	0.0634	0.0563	0.083
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	E (H.F.)	-75.856	-76.395	-76.792	-76.817	-76.821	
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	E (H.F.)	-114.421	-115.219	-115.821	-115.861	-115.868	0.36
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	E (H.F.)	-115.666	-116.401	-117.008	-117.058	-117.069	
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	E (H.F.)	-168.771	-169.957	-170.846	-170.920	-170.931	
	$\mu$ (D.)	1.8395	2.1548	2.4082	2.2672	2.2435	0.36
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sup>1</sup>	E (H.F.)	-168.771	-169.956	-170.844	-170.919	-170.930	
	$\mu$ (D.)	2.1966	2.7282	3.0430	2.8366	2.8050	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>2</sup>	E (H.F.)		-116.42400			-117.08161	0.45
	$\mu$ (D.)		0.3061			0.3226	
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>3</sup>	E (H.F.)		-115.16200			-115.83052	
	$\mu$ (D.)		0.5315			0.5570	0.45

<sup>1</sup>Position trans.

<sup>2</sup>Propène.

<sup>3</sup>Cyclopropène.

Nous avons aussi appliqué la règle d'additivité de Pople [25] des énergies de stabilisation pour les atomes de carbone, azote, oxygène, soufre et hydrogène (table 12). Cette règle est une approche intéressante d'un point de vue qualitatif, puisque nous pouvons estimer l'énergie d'un système par la somme des énergies des différents atomes qui le compose. Cette énergie permet de nous situer par rapport à la limite Hartree-Fock.

Dans la table 13, nous comparons les énergies des différents systèmes obtenues en base STO-3G et celles obtenues par la règle d'additivité. Nous observons que l'additivité est bien respectée surtout pour les molécules non-hydrogénées. La différence provient du fait qu'on ne tient pas compte des énergies d'interaction entre les différents atomes ou entre les différentes liaisons.

Table 12: Energie de stabilisation atomique des atomes de carbone, azote, oxygène, soufre et hydrogène en base STO-3G (en u.a.) [25].

Atome	Energie (H.F.)
C	-37.08959
N	-53.71901
O	-73.66182
S	-393.13022
H	-0.46658

**Table 13:** Comparaison des énergies de stabilisation de molécules en STO-3G, avec les énergies calculées par addition des valeurs de Pople [25].

Molécule	Energie selon la règle d'additivité (H.F.)	Energie calculée (H.F.)	Différence relative (%)
CO <sub>2</sub>	-184.41325	-185.06839	0.35
COS	-503.88163	-504.40391	0.10
CS <sub>2</sub>	-823.35003	-823.72398	0.05
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-76.97866	-78.30617	1.69
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-115.00141	-116.88675	1.61
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-75.11234	-75.85624	0.98
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>1</sup>	-113.13509	-114.42171	1.12
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>2</sup>	-114.06825	-115.6616	1.38
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	-167.32068	-168.77111	0.85

Si nous comparons les moments dipolaires obtenus dans les différentes bases avec les valeurs expérimentales connues, nous observons une corrélation de qualité variable.

---

<sup>1</sup> Allène

<sup>2</sup> Cyclopropane

A noter que les moments dipolaires de la vinylimine trans (2.80) sont plus important que celui de la vinylimine cis (2.24). Dans la conformation trans, le centre positif que constitue le carbone terminal est beaucoup plus éloigné du doublet de l'azote (centre négatif), que dans la conformation cis, ce qui entraîne cette différence de moment dipolaire.

Remarque: Les valeurs expérimentales des moments dipolaires sont fournies pour des molécules en phase gazeuse. Les valeurs calculées sont donc assez comparables puisque la méthode traite les molécules isolées et donc ne tient pas compte d'interactions intermoléculaires.

---

### 3. Polarisabilités ( $\alpha$ )

#### 3.1. Résultats obtenus par la méthode du Champ Fini (Finite Field) [26-29].

Nous reportons dans les tables 14 à 17, les différentes composantes ( $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  et  $\alpha_{zz}$ ) et les polarisabilités moyennes ( $\langle\alpha\rangle$ ) calculées avec la méthode du champ fini pour les différentes bases utilisées.

Si nous comparons nos résultats aux valeurs expérimentales, nous observons que la base minimale STO-3G représente très mal la polarisabilité (environ 60% d'erreur). Une meilleure représentation des orbitales de valence (base 3-21G) améliore déjà sensiblement le résultat (30 à 40% d'erreur).

Les bases étendues comme la 6-31G, 6-31G\* et 6-31G\*\* n'apportent plus de grosses modifications par rapport à la base 3-21G. Il apparaît donc que l'addition de fonctions de polarisation (de type p sur les atomes d'hydrogène et de type d sur les atomes lourds) n'améliore plus vraiment les résultats.

Dans la table 14, nous reportons les polarisabilités obtenues dans le cas des molécules linéaires. Nous remarquons que la molécule la plus polarisable est le disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) et que la moins polarisable est le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le résultat du sulfure de carbonyle ( $\text{OCS}$ ) se situant entre les deux.

Etant donné que l'atome de soufre est plus volumineux et qu'il possède plus d'électrons que l'atome d'oxygène, il est donc normal qu'il soit plus polarisable. Ceci est facilement démontrable. Soit une distribution d'électrons  $Q$ , si nous appliquons un champ électrique  $E$ , il apparaît une force  $F_1$  agissant sur les électrons où:  $F_1 = Q E$





Il apparait une force de rappel  $F_r$ , fonction de la petite distribution de charge induite par le champ ( $Q \frac{d^3}{a^3}$ ).

$$F_r = \frac{Q \cdot Q \frac{d^3}{a^3}}{4\pi\epsilon_0 d^2} = \frac{Q^2 d}{4\pi\epsilon_0 a^3}$$

Ces deux forces maintiennent le système en équilibre ( $F_r = F_l$ ).

$$Q E = \frac{Q^2 d}{4\pi\epsilon_0 a^3}$$

Le moment dipolaire vaut la charge fois la distance,

$$\mu = Q d = 4\pi\epsilon_0 a^3 E = \alpha E$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité qui est donc bien fonction du volume de la distribution électronique.

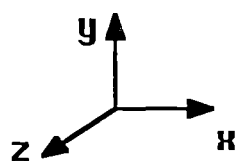
Si nous passons maintenant aux systèmes saturés comme l'éthane et le propane (table 15), nous observons que l'addition d'un  $\text{CH}_2$  dans la chaîne augmente de manière linéaire la polarisabilité. Cette linéarité entre la polarisabilité et le nombre de carbone dans la série de alcanes à déjà fait l'objet de recherches au laboratoire [39].

Pour les systèmes insaturés comme l'acétylène, l'allène et la vinylimine (table 16), nous constatons que l'acétylène est moins polarisable que l'éthylène ( $\langle\alpha\rangle = 11.06$  en base STO-3G [40]), alors que ce dernier possède moins d'électrons  $\pi$ . En fait les orbitales  $\pi$  perpendiculaires au plan sont défavorables à la délocalisation électronique. Si nous comparons les résultats de la vinylimine trans et ceux de la vinylimine cis, nous n'avons pas de différence de polarisabilité significative entre les deux formes

Dans la table 17, nous reportons les résultats obtenus pour le propène, le cyclopropène et le cyclopropane. Pour les deux premières molécules, nous ne possédons, hélas, ni l'entièreté des résultats, ni les valeurs expérimentales.

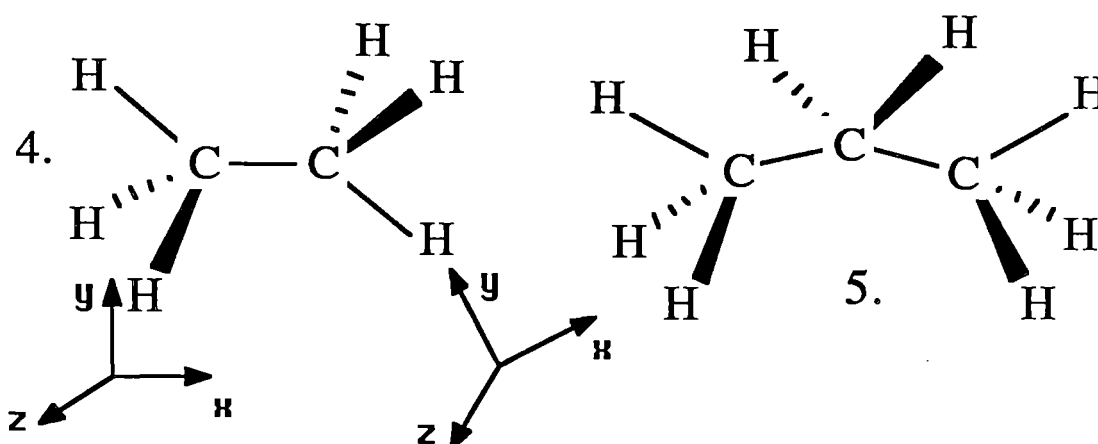
Nous pouvons malgré cela observer que suivant le calcul en base 3-21G, le propène apparaît comme moins polarisable que le cyclopropane (molécule isoélectronique du propène) et moins polarisable que le propane (molécule saturée correspondante du propène).

Nous pouvons faire les mêmes observations pour le cyclopropène, comparé à l'allène (isoélectronique) et comparé au cyclopropane (molécule saturée correspondante).

Table 14: Composantes et polarisabilités moyennes (u.a.) du CO<sub>2</sub>, OCS et CS<sub>2</sub>.

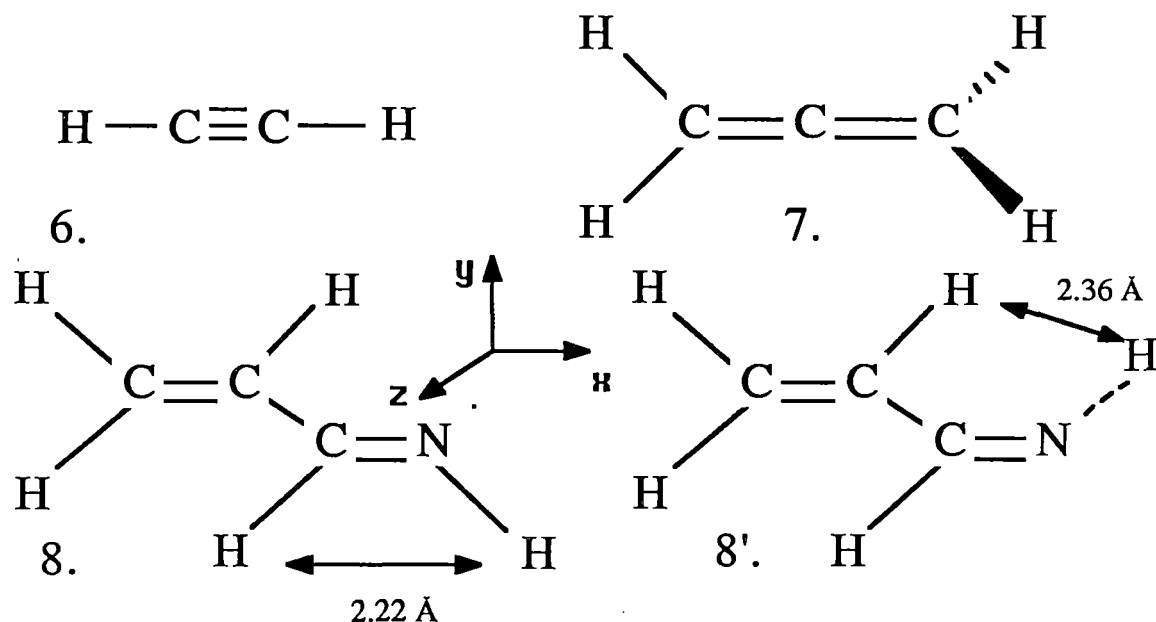
Molécule	Base	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\langle \alpha \rangle$	$\langle \alpha \rangle$ exp[41].
1. CO <sub>2</sub>	STO-3G	15.10	2.32	2.32	6.58	17.7
	3-21G	18.99	4.72	4.72	9.48	
	6-31G	22.03	5.63	5.63	11.10	
	6-31G*	20.04	7.26	7.26	11.52	
2. OCS	STO-3G	27.38	3.30	3.30	11.33	35.12
	3-21G	41.75	10.08	10.08	20.64	
	6-31G	45.71	11.60	11.60	22.97	
	6-31G*	43.48	14.23	14.23	23.88	
3. CS <sub>2</sub>	STO-3G	46.87	4.56	4.56	18.66	59.0
	3-21G	85.05	14.78	14.78	38.20	
	6-31G	88.61	16.56	16.56	40.58	
	6-31G*	86.61	20.03	20.03	42.22	

**Table 15:** Composantes et polarisabilités moyennes (u.a.) de l'éthane et du propane en fonction des différentes bases utilisées.



Molécule	Base	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\langle \alpha \rangle$	$\langle \alpha \rangle$ exp[41]
4. $C_2H_6$	STO-3G	10.78	10.78	11.12	10.89	30.2
	3-21G	20.88	20.88	22.20	21.32	
	6-31G	21.90	21.90	22.86	22.22	
	6-31G*	21.96	21.96	23.04	22.32	
	6-31G**	22.42	22.42	23.66	22.83	
5. $C_3H_8$	STO-3G	16.20	15.83	16.67	16.23	42.2
	3-21G	31.02	29.68	32.15	30.95	
	6-31G	32.23	31.16	33.27	32.22	
	6-31G*	32.30	31.13	33.37	32.27	

Table 16: Composantes et polarisabilités moyennes (u.a.) de l'acétylène, de l'allène et de la vinylimine (cis et trans).



Molécule	Base	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\alpha\rangle_{\text{exp[41]}}$
6. $\text{C}_2\text{H}_2$	STO-3G	17.59	1.99	1.99	7.19	23.55
	3-21G	26.65	5.36	5.36	12.46	
	6-31G	27.98	6.54	6.54	13.69	
	6-31G*	27.59	7.67	7.67	14.31	
	6-31G**	27.90	7.82	7.82	14.51	
7. $\text{C}_3\text{H}_4^1$	STO-3G	39.55	7.47	7.47	18.16	41.91
	3-21G	56.00	14.21	14.21	28.14	
	6-31G	58.72	15.71	15.71	30.05	
	6-31G*	57.55	16.8098	16.8098	30.39	
	6-31G**	57.80	17.10	17.10	30.67	

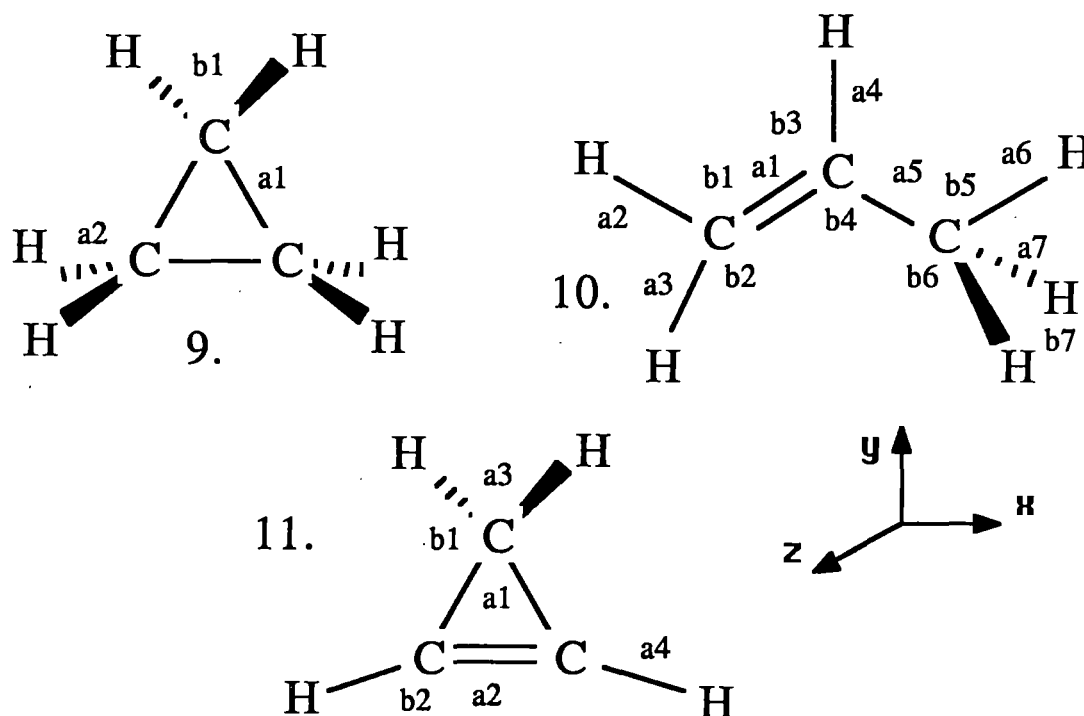
<sup>1</sup>Allène.

Table 16': Suite.

Molécule	Base	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\langle \alpha \rangle$
8.C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sup>1</sup>	STO-3G	43.22	20.20	4.88	22.77
	3-21G	61.44	31.41	10.47	34.44
	6-31G	66.71	32.83	12.76	37.43
	6-31G*	67.05	34.56	14.59	38.73
	6-31G**	64.28	34.34	15.05	37.89
8'.C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sup>2</sup>	STO-3G	42.98	15.04	4.90	20.97
	3-21G	61.80	30.21	10.54	34.18
	6-31G	66.56	31.83	12.86	37.08
	6-31G*	63.80	32.93	14.64	37.12
	6-31G**	64.20	33.30	15.11	37.54

<sup>1</sup>Conformation Cis.<sup>2</sup>Conformation Trans.

**Table 17:** Composantes et polarisabilités moyennes (u.a.) du propène, cyclopropène et du cyclopropane en fonction des différentes bases utilisées.



Molécule	Base	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\langle \alpha \rangle$
10.C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3-21G	15.81	7.75	26.25	16.60
11.C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>1</sup>	3-21G	29.38	15.40	29.58	24.78
	6-31G**	31.35	18.22	31.29	26.95

<sup>1</sup>Cyclopropène.

Table 17': Suite des composantes et polarisabilités moyennes (u.a.) du propène, cyclopropène et du cyclopropane en fonction des différentes bases utilisées.

Molécule	Base	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\langle \alpha \rangle$	$\langle \alpha \rangle$ exp[41]
9.C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>1</sup>	STO-3G	15.02	15.11	15.02	15.05	38.09
	6-31G	29.11	27.91	29.12	28.71	
	6-31G*	29.17	28.23	29.18	28.86	
	6-31G**	29.69	28.62	29.69	29.33	

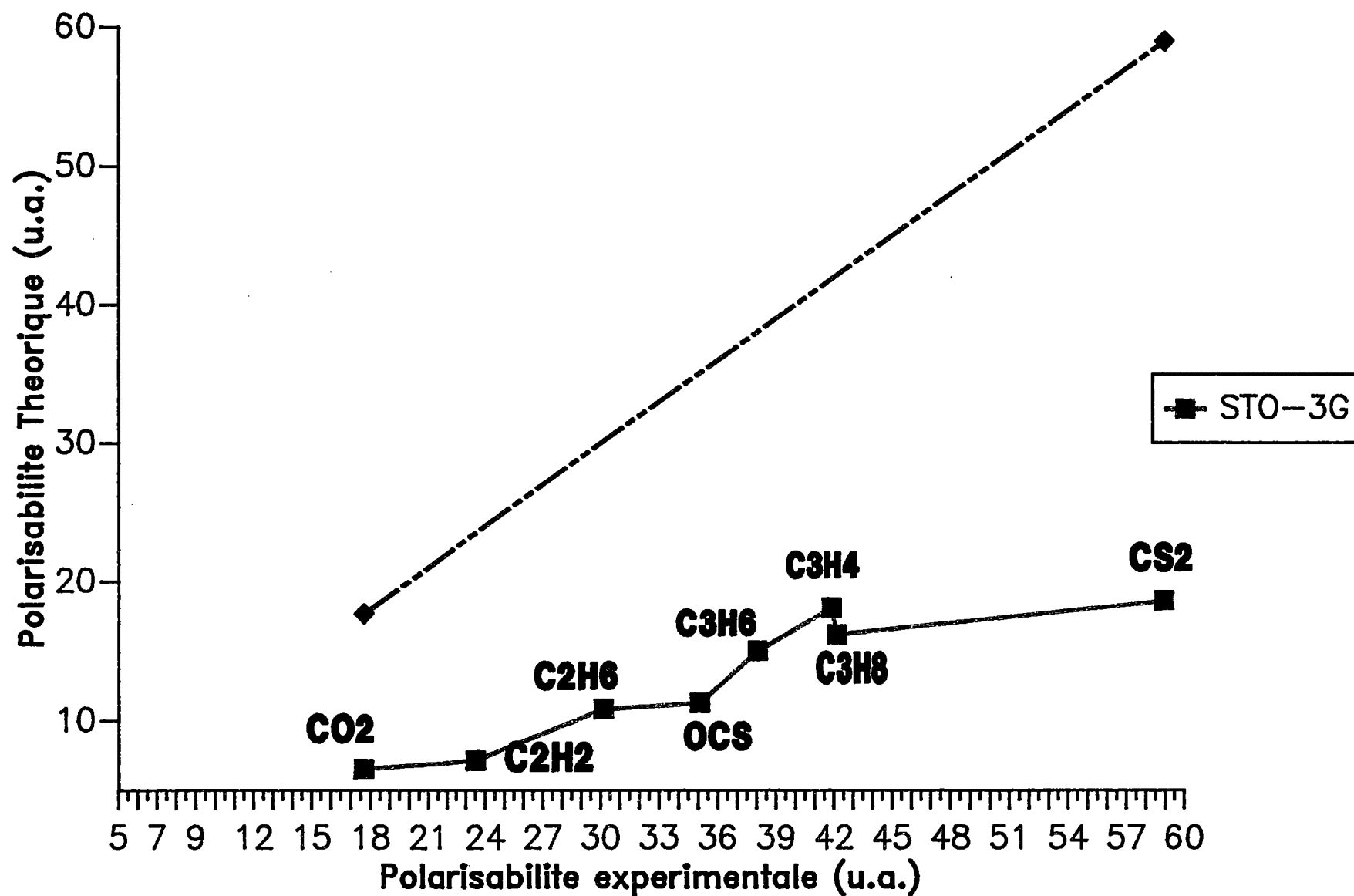
Finalement, nous avons représenté graphiquement (Figures 3.-8), les valeurs des polarisabilités théoriques en fonction des valeurs obtenues expérimentalement. De même dans la table 18, nous avons calculé les coefficients des droites de régression linéaire  $Y=AX+B$ . Le coefficient angulaire (B) des droites de régression linéaire est proportionnel à l'erreur de sous-estimation du calcul de polarisabilité et se rapproche de 1.00 (cas idéal) pour les bases étendues. Le coefficient de corrélation (r) des droites de régression est déjà très proche de l'unité pour la base 3-21G donnant une relation quasi linéaire entre les points. De plus l'effet de base est constant quelque soit la molécule étudiée.

---

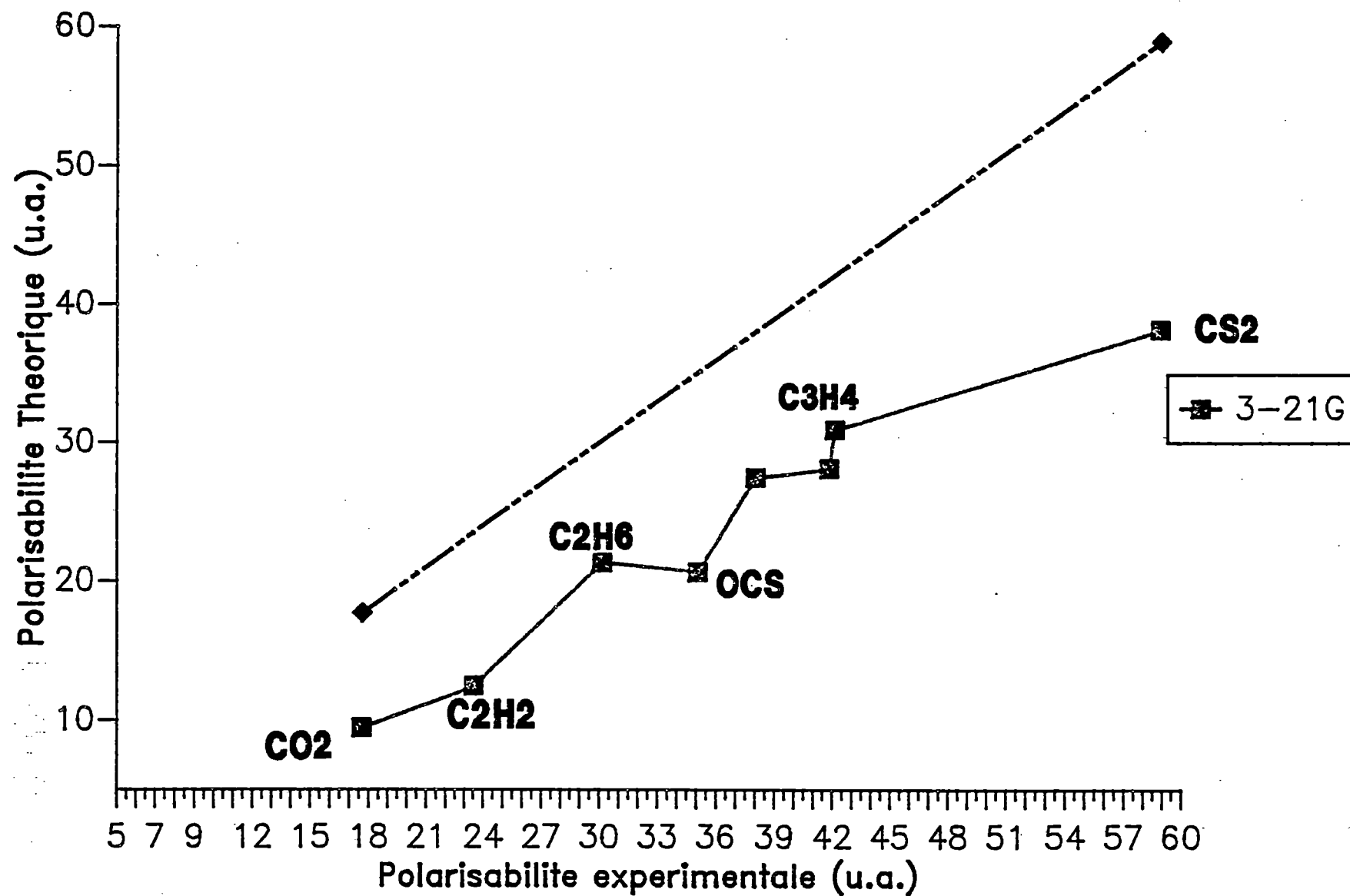
<sup>1</sup>Cyclopropane.



**Fig.3: Polarisabilite theorique en fonction de la polarisabilite experimentale**



**Fig.4: Polarisabilite theorique en fonction de la polarisabilite experimentale**



**Fig.5:Polariabilite theorique en fonction de la polariabilite experimentale**

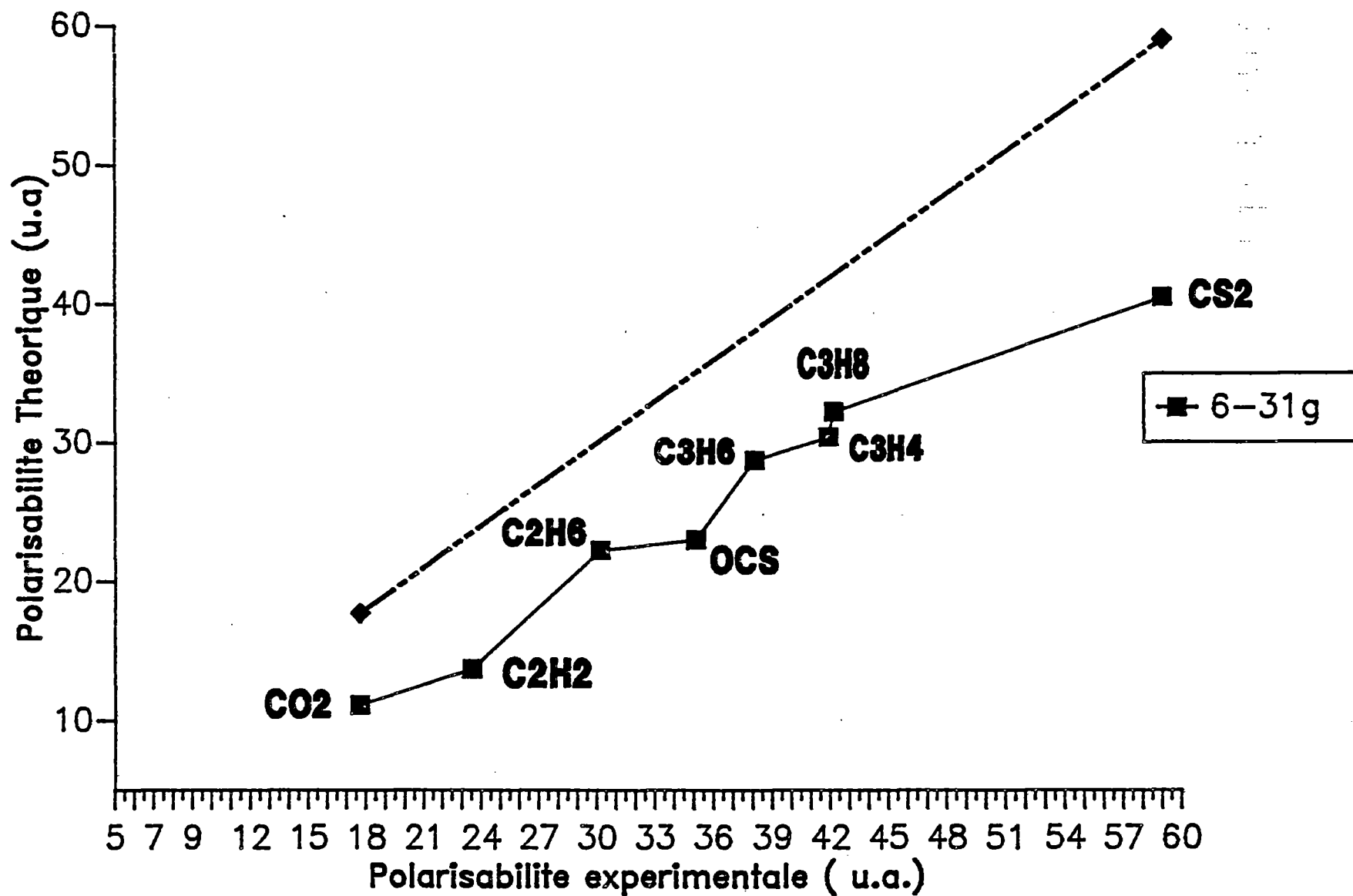
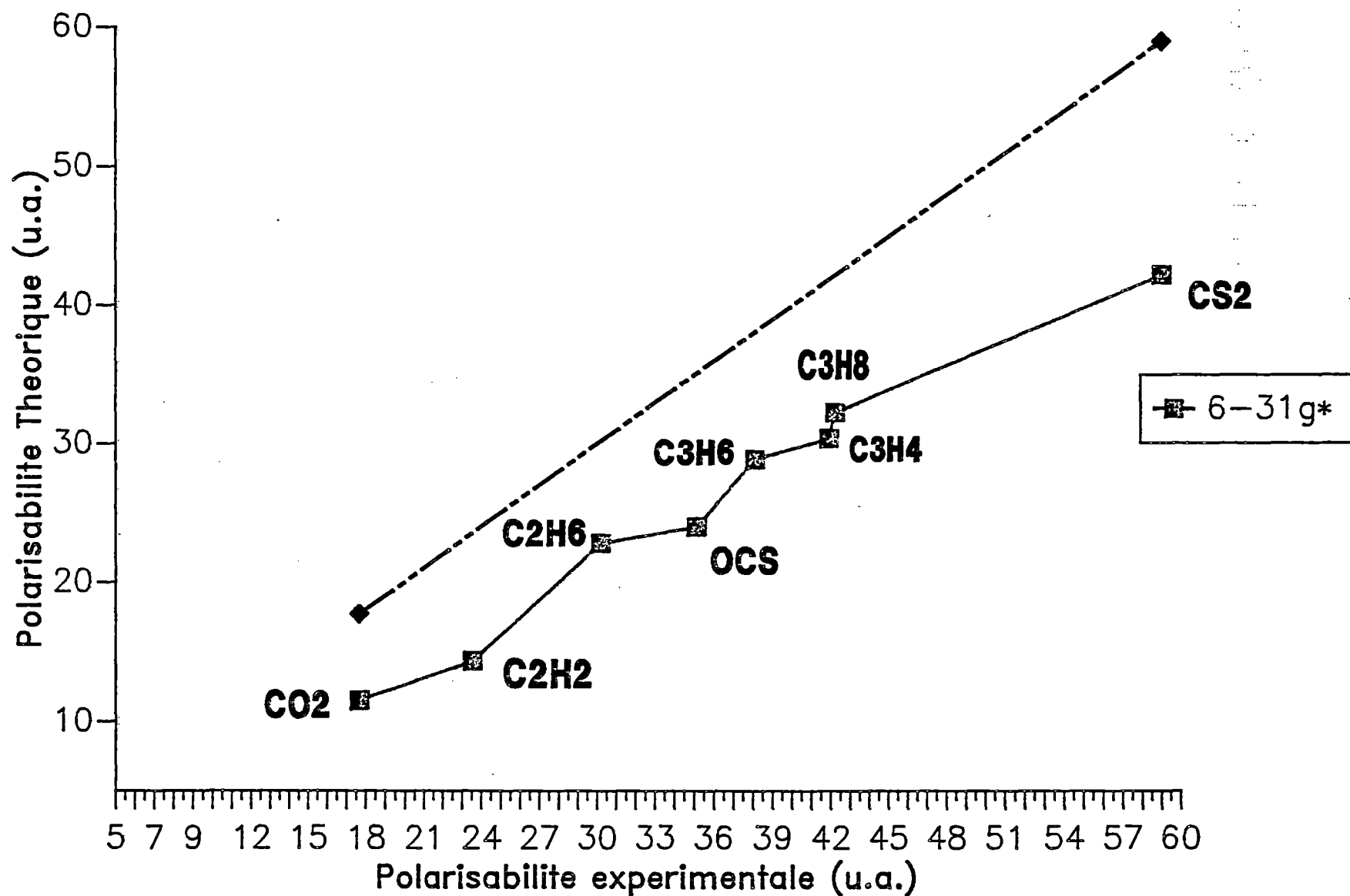
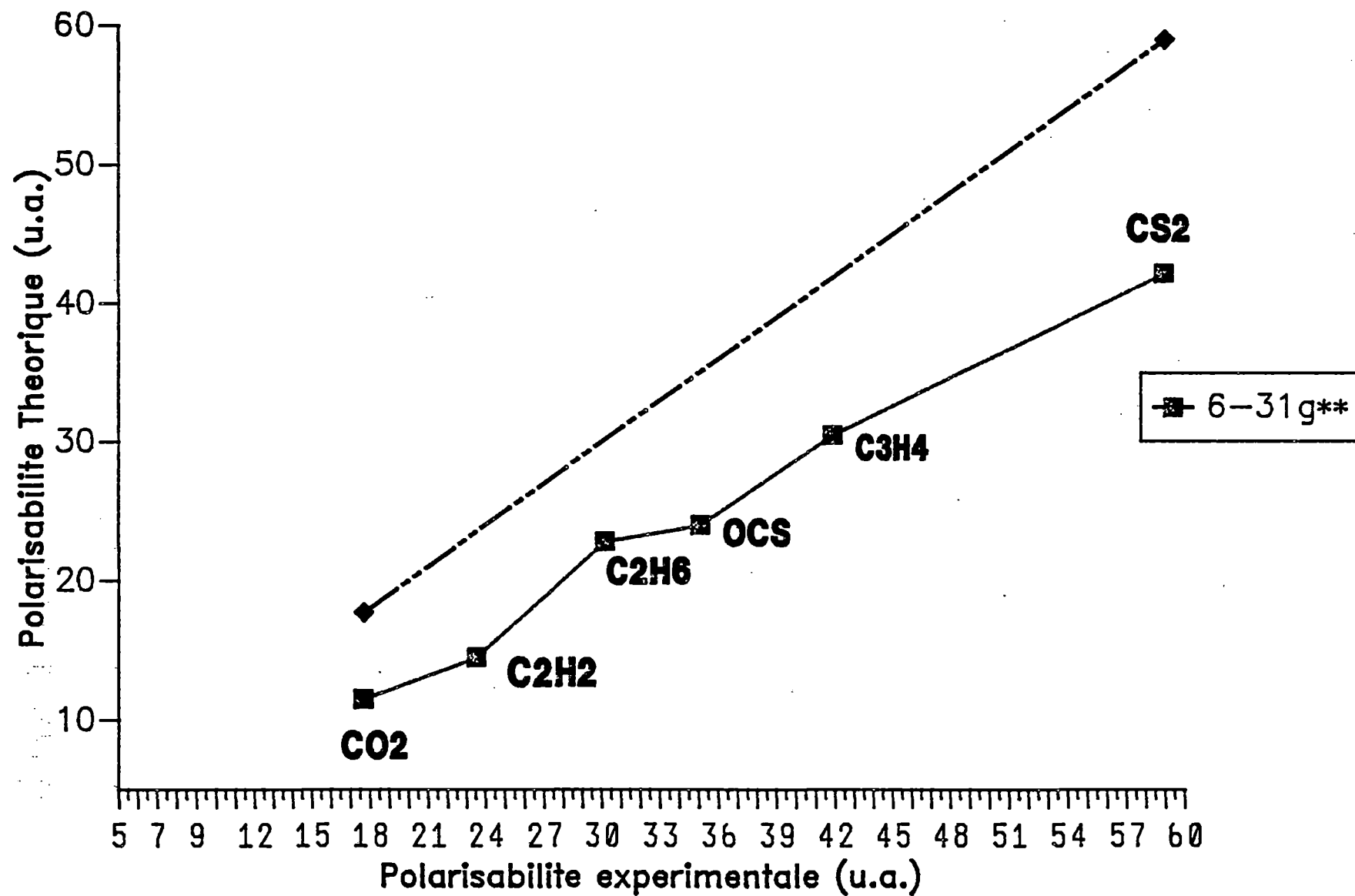


Fig.6: Polarisabilite theorique en fonction de la polarisabilite experimentale



**Fig.7: Polarisabilite theorique en fonction de la polarisabilite experimentale**



**Table 18:** Coefficients A, B et r de l'équation de la droite de régression linéaire  $Y=A+BX$  pour les valeurs de polarisabilité moyenne des molécules calculées comparées aux valeurs expérimentales, base par base.

Base	A	B	r
STO-3G	0.65	0.34	0.9263
3-21G	-2.70	0.71	0.9873
6-31G	-1.92	0.75	0.9825
6-31G*	-2.01	0.77	0.9899
6-31G**	-1.87	0.75	0.9946

### 3.2. Résultats obtenus par la méthode de Hartree-Fock Couplé Perturbée [31].

Les résultats obtenus pour les différentes molécules avec la méthode CPHF sont reportées dans les tables 19 et 19'.

Nous avons utilisé les bases STO-3G et 3-21G pour pouvoir faire une étude comparative assez rapide, les bases 6-31G, 6-31G\* et 6-31G\*\* n'apportent pas de grand changements dans les résultats obtenus par la méthode du champ fini.

Les résultats obtenus sont identiques, sauf pour les molécules non-linéaires (propane et vinylamines). En effet le système d'axes choisi par le programme HONDO (CPHF) est différent de celui utilisé pour la méthode du champ fini, néanmoins, comme on pouvait s'y attendre, les valeurs de polarisabilités moyennes sont identiques.

**Table 19:** Composantes et polarisabilités moyennes des molécules, calculées avec la méthode Hartree-Fock couplée perturbée, en fonction des différentes bases. Les résultats obtenus par la méthode du champ fini sont mis entre parenthèses.

Molécule	Base	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\langle \alpha \rangle$	$\langle \alpha \rangle$ exp[41].
CO <sub>2</sub>	STO-3G	15.10	2.32	2.32	6.58	17.7
		(15.10)	(2.32)	(2.32)	(6.58)	
	3-21G	18.99	4.72	4.72	9.47	
		(18.99)	(4.72)	(4.72)	(9.47)	
OCS	STO-3G	27.38	3.30	3.30	11.33	35.12
		(27.38)	(3.30)	(3.30)	(11.33)	
	3-21G	41.85	10.09	10.09	20.64	
		(41.75)	(10.09)	(10.09)	(20.64)	
CS <sub>2</sub>	STO-3G	46.87	4.56	4.56	18.67	59.0
		(4.87)	(4.56)	(4.56)	(18.67)	
	3-21G	85.05	14.78	14.78	38.21	
		(85.05)	(14.78)	(14.78)	(38.21)	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	STO-3G	10.78	10.78	11.12	10.90	30.2
		(10.78)	(10.78)	(11.12)	(10.90)	
	3-21G	20.88	20.88	22.20	21.33	
		(20.88)	(20.89)	(22.20)	(21.33)	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	STO-3G	16.23	15.33	15.78	15.78	42.2
		(16.20)	(15.83)	(16.67)	(15.78)	
	3-21G	33.32	29.90	29.64	30.95	
		(31.02)	(29.68)	(32.15)	(30.95)	

Table 19': Suite des composantes et polarisabilités moyennes des molécules calculées avec la méthode Hartree-Fock couplée perturbée, en fonction des différentes bases.

Molécule	Base	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\langle \alpha \rangle$	$\langle \alpha \rangle$ exp.
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	STO-3G	17.59	1.99	1.98	7.19	23.55
		(17.59)	(1.99)	(1.98)	(7.19)	
	3-21G	26.65	5.36	5.36	12.46	
		(26.65)	(5.36)	(5.36)	(12.46)	
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>1</sup>	STO-3G	39.55	7.47	7.47	18.17	41.91
		(39.55)	(7.47)	(7.47)	(18.17)	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>2</sup>	STO-3G	15.02	15.11	15.02	15.05	38.09
		(15.02)	(15.11)	(15.02)	(15.05)	
	3-21G	27.78	26.68	27.78	27.42	
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sup>3</sup>	STO-3G	18.77	4.89	44.66	22.77	
		(43.22)	(20.20)	(4.88)	(22.77)	
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sup>4</sup>	STO-3G	58.84	33.35	10.53	34.24	
		(42.98)	(15.04)	(4.90)	(34.24)	

<sup>1</sup>Allène.

<sup>2</sup>Cyclopropane.

<sup>3</sup>Conformation Cis.

<sup>4</sup>Conformation Trans.



### 3.3. Polarisabilité statique

Comme nous l'avons décrit dans le paragraphe (1.2), la polarisabilité est fonction de la fréquence du champ qui agit sur la molécule. La polarisabilité pour un champ à fréquence nulle est appelée polarisabilité statique ( $\alpha(0)$ ) par opposition à la polarisabilité dynamique ( $\alpha(\omega)$ ) dépendant de la fréquence. Ces deux notions sont reliées par des formules décrites dans Landolt et Börnstein [41] pour un gaz,

$$\alpha = \frac{2 \epsilon_0 V_m}{N} (n-1)$$

où  $V_m$  est le volume molaire,  $n$ , l'indice de réfraction et  $N$ , le nombre d'Avogadro. Si l'on regroupe les constante, nous obtenons

$$\alpha (C^2 m^2 J^{-1}) = 6.5910 \cdot 10^{-37} (n_{i,760}^0 - 1)$$

où  $n_{i,760}^0 = 1.00061 (n_d - 1)$ . L'indice de réfraction est dépendant de la longueur d'onde

$$n^2 = A + \sum_m \frac{B_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

où  $A$  et  $B_m$  sont des constantes et  $\lambda_m$ , la longueur d'onde d'adsorption maximale dans le domaine étudié. Landolt et Börnstein nous fournissent des valeurs de  $n_{i,760}^0$  pour différentes longueurs d'onde. Nous avons ramené ces indices de réfraction en polarisabilités correspondantes et les longueurs d'onde en fréquences ( $C=\lambda\nu$ ). Ces valeurs portées en graphique (figures 9 à 12), nous permettent d'extrapoler la polarisabilité à fréquence nulle pour le  $CO_2$ , l'éthane, le propane et le cyclopropane.

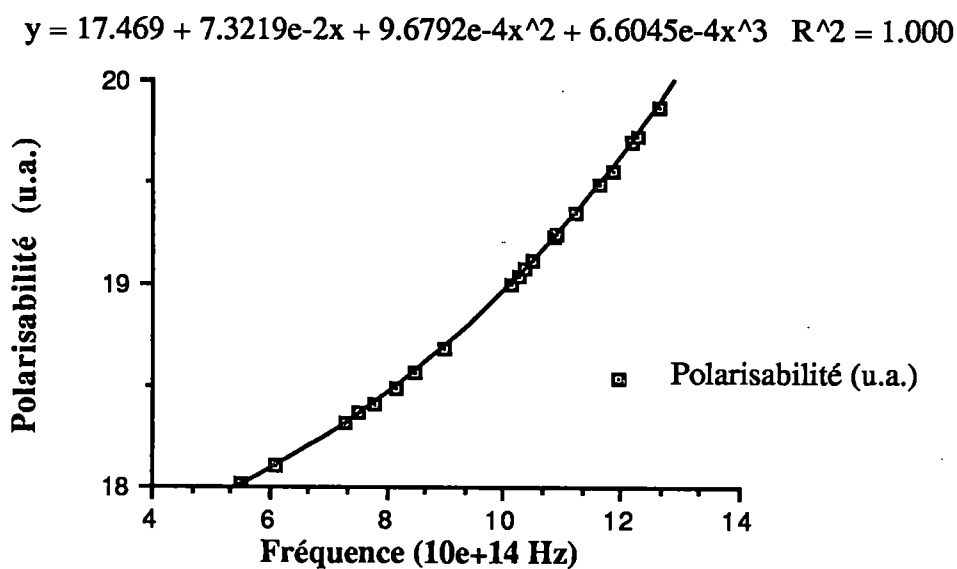


Fig 9: Polarisabilité dynamique du CO<sub>2</sub> en fonction de la fréquence.

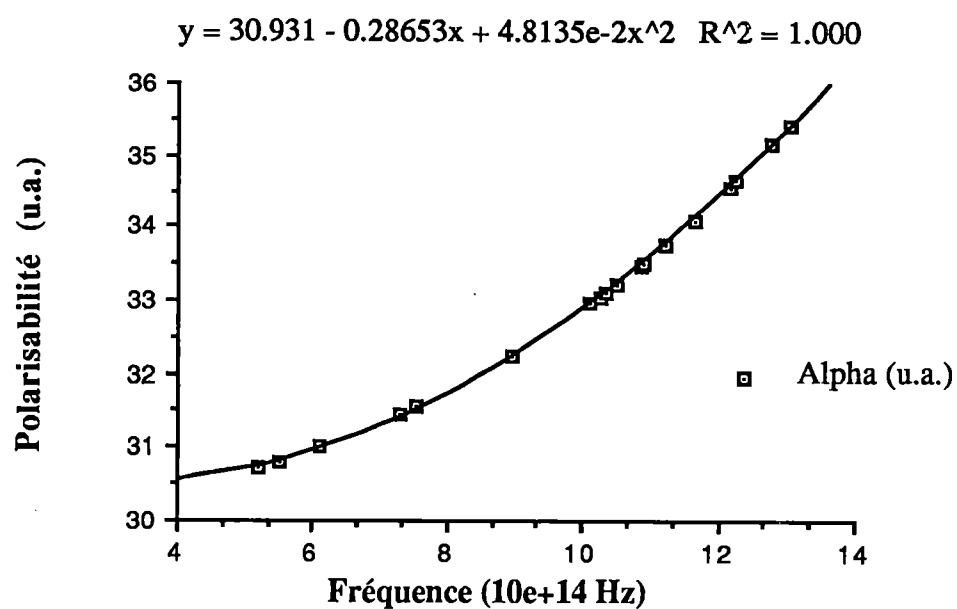


Fig 10: Polarisabilité dynamique de l'éthane en fonction de la fréquence.

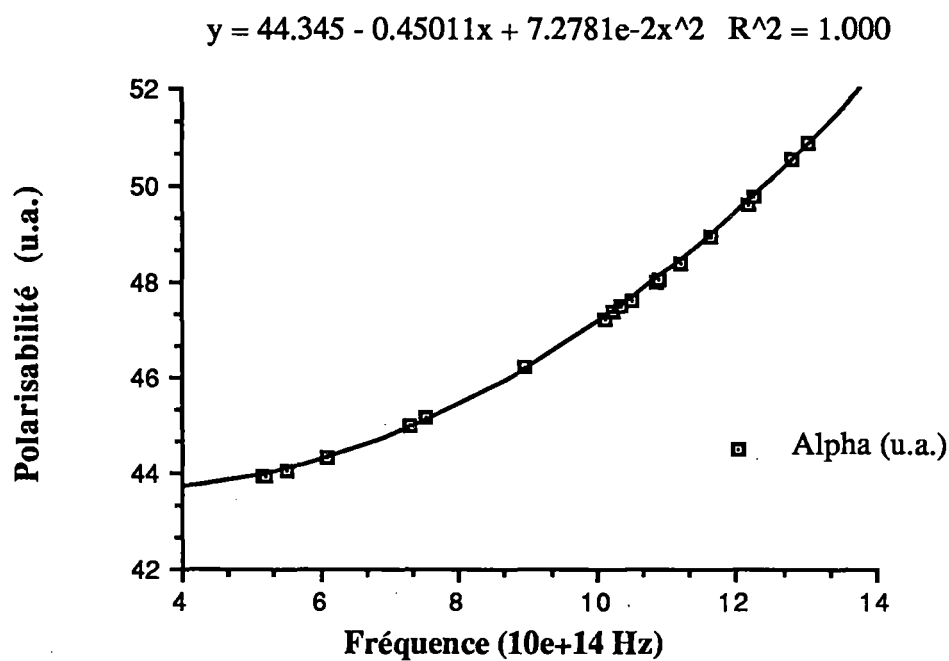


Fig 11: Polarisabilité dynamique du propane en fonction de la fréquence.

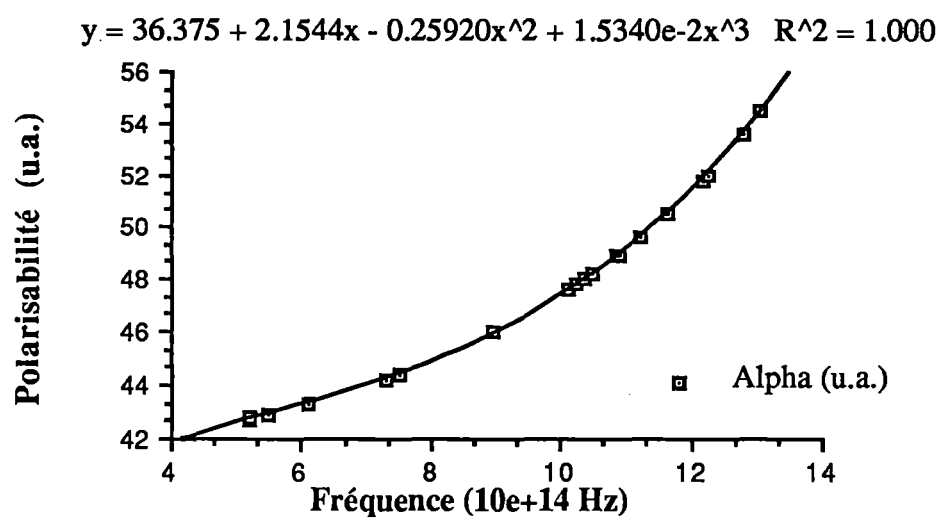


Fig 12: Polarisabilité dynamisée du cyclopropane en fonction de la fréquence.

La table 20 compare les valeurs obtenues par extrapolation aux valeurs expérimentales et aux valeurs calculées dans les cinq bases choisies.

**Table 20:** Polarisabilités statiques pour les molécules de dioxyde de carbone, d'éthane, de propane et de cyclopropane, obtenues de manière expérimentales, par extrapolation et calculées dans les cinq bases choisies.

Molécules	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>1</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>2</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>3</sup>
< $\alpha$ >extrapol	17.46	30.93	44.34	36.37
< $\alpha$ >exp	17.7	30.2	42.2	38.09
< $\alpha$ >STO-3G	6.58	10.90	16.24	15.05
< $\alpha$ >3-21G	9.47	21.33	30.95	
< $\alpha$ >6-31G	11.10	22.22	32.23	28.72
< $\alpha$ >6-31G*	11.5	22.53	32.27	28.86
< $\alpha$ >6-31G**	11.5	22.8		29.33

Nous pouvons observer une bonne concordance entre les valeurs extrapolées et les valeurs expérimentales.

**Remarque:** Nous avons utilisé une extrapolation polynomiale d'ordre 2 ou 3 donnant des coefficients de corrélation égaux à 1. Comme la valeurs de fréquence nulle est très proche du domaine interpolé, l'extrapolation reste possible sans être trop hasardeuse.

<sup>1</sup> Ethane

<sup>2</sup> Propane

<sup>3</sup> Cyclopropane

#### 4. Première hyperpolarisabilité ( $\beta$ )

Celle-ci n'apparaît que pour des molécules ayant un moment dipolaire permanent, c'est à dire ne possédant pas de centre de symétrie. Les résultats ont été obtenus avec les méthodes du champ fini (F.F.) et de Hartree-Fock couplée perturbée (CPHF) et sont reportés dans les tables 21 à 24.

Les différentes composantes sont ramenées à trois suivant les axes ( $\beta_i$ ) par:

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{j \neq i} (\beta_{ijj} + 2 \beta_{jji}) \quad i = x, y, z$$

Ce qui permet de calculer une première hyperpolarisabilité moyenne  $\langle \beta \rangle$  par:

$$\langle \beta \rangle = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2}$$

Les tables 24 à 26 donnent ces composantes axiales et l'hyperpolarisabilité moyenne calculée.

Pour le sulfure de carbonyle (COS), il n'existe qu'une composante suivant l'axe de la molécule. Bien que les valeurs de  $\langle \beta \rangle$  varient peu, c'est cette fois la base 3-21G qui donne la valeur la plus importante et la base 6-31G\*\* qui donne la valeur la plus faible. Pour toutes les autres molécules, c'est la base STO-3G qui donne le moins bon résultat.

Nous pouvons observer que le propane a une première hyperpolarisabilité moyenne beaucoup plus faible que les autres molécules qui elles possèdent un système d'électrons  $\pi$ .

Nous n'observons toujours pas de différence significative de résultats entre la vinylimine trans et la vinylimine cis.

Nous pouvons remarquer que les composantes  $\beta_{yyy}$ ,  $\beta_{yxx}$  et  $\beta_{yzz}$  sont nulles dans tous nos calculs faits par la méthode du champ fini. Car aucune la composante suivant y du moment dipolaire permanent (s'il y en a un) des molécules étudiées est toujours nulle.

Nous avons manqué de temps pour terminer tous nos calculs par la méthode CPHF. De plus, les valeurs axiales obtenues sont inutilisables sans transformation, car elles ne correspondent pas au même système d'axes que celles obtenues par la méthode du champ fini. En effet, le programme HONDO réarrange les coordonnées carthésiennes de atomes, dans des systèmes d'axes qui lui sont propres et ne correspondant avec ceux utilisés dans la méthode du champ fini. La première hyperpolarisabilité  $\beta$  étant dépendante du système d'axes, les valeurs axiales obtenues suivant les deux méthodes sont donc incomparables. Cette dépendance vient du fait que  $\beta$  est de nature vectorielle, tandis que  $\alpha$  et  $\gamma$  sont des scalaires.

Remarquons que les  $\langle\beta\rangle$  obtenus en CPHF sont le double de ceux obtenus par la méthode du champ fini. En effet, selon la convention adoptée, le développement en série du moment dipolaire (1-2) peut aussi être écrit:

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \frac{1}{2} \beta EE + \dots$$

Le programme HONDO fourni de résultats en fonction de se développement, qui divisés par deux sont tout à fait comparables avec les résultats obtenus par la méthode du champ fini. Pour le propane, la différence entre les deux systèmes d'axes est plus importante. Il y a donc une plus grande différence entre les résultats des deux méthodes.

Les tables 21 à 24 sont rapportés uniquement à titre d'information.

Table 21: Composantes de la première hyperpolarisabilité obtenues par la méthode du champ fini pour les molécules de OCS et propane.

Molécule	Base	$\beta_{xxx}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{zzz}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yxx}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zxx}$	$\beta_{zyy}$
OCS	STO-3G	-14.929	0.0	0.0	-3.4506	-3.4493	0.0	0.0	0.0	0.0
	3-21G	-32.694	0.0	0.0	-3.1799	-3.1799	0.0	0.0	0.0	0.0
	6-31G	-24.866	0.0	0.0	-1.5810	-1.5817	0.0	0.0	0.0	0.0
	6-31G*	-18.073	0.0	0.0	1.5584	1.5614	0.0	0.0	0.0	0.0
	6-31G**	-18.073	0.0	0.0	1.5584	1.5614	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	STO-3G	2.2768	0.0	3.2893	-1.4967	0.049	0.0	0.0	-1.7128	-1.0870
	3-21G	10.550	0.0	14.811	-8.6910	0.2230	0.0	0.0	-7.5264	-6.2567
	6-31G	11.318	0.0	15.876	-9.7904	0.2240	0.0	0.0	-8.1397	-7.0515
	6-31G*	10.795	0.0	15.172	-9.2628	0.3806	0.0	0.0	-7.7226	-6.6891
	6-31G**	15.374	0.0	20.794	-9.2200	0.400	0.0	0.0	-7.6290	-6.6560

Table 22: Composantes de la première hyperpolarisabilité obtenues par la méthode du champ fini pour les molécules de vinylimine.

Molécule	Base	$\beta_{xxx}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{zzz}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yxx}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zxx}$	$\beta_{zyy}$
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sup>1</sup>	STO-3G	-5.9508	0.0	-8.4524	-0.7900	-9.7116	0.0	0.0	-5.9974	2.6308
	3-21G	-13.235	0.0	5.3062	-0.2391	-20.293	0.0	0.0	-4.9437	5.1333
	6-31G	-18.905	0.0	7.8966	0.2133	-25.373	0.0	0.0	-7.8924	6.1075
	6-31G*	-17.963	0.0	9.0643	0.6550	-23.432	0.0	0.0	-8.6262	3.7716
	6-31G**	-16.409	0.0	14.069	0.5250	-19.429	0.0	0.0	-6.4050	3.3799
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sup>2</sup>	STO-3G	0.7566	0.0	-2.7229	1.2316	-2.2400	0.0	0.0	-2.8741	1.9008
	3-21G	5.9612	0.0	17.753	1.7016	6.8941	0.0	0.0	1.7845	4.7258
	6-31G	7.3891	0.0	23.518	1.6600	3.4891	0.0	0.0	-1.7808	6.4125
	6-31G*	5.8216	0.0	24.386	0.5849	2.9258	0.0	0.0	-0.9408	4.3991
	6-31G**	5.8949	0.0	24.334	0.5599	2.8650	0.0	0.0	-0.8300	3.8399

<sup>1</sup>Conformation Cis.

<sup>2</sup>Conformation Trans.



Table 23: Composantes de la première hyperpolarisabilité obtenues par la méthode CPHF pour les molécules de OCS, propane et vinylimine

Molécule	Base	$\beta_{xxx}$	$\beta_{yyy}$	$\beta_{zzz}$	$\beta_{xyy}$	$\beta_{xzz}$	$\beta_{yxx}$	$\beta_{yzz}$	$\beta_{zxx}$	$\beta_{zyy}$
OCS	STO-3G	-29.86	0.0	0.0	-6.90	-6.90	0.0	0.0	0.0	0.0
	3-21G	-65.66	0.0	0.0	-6.36	-6.36	0.0	0.0	0.0	0.0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	STO-3G	-0.17	0.04	0.0	0.19	0.15	5.67	-3.54	0.0	0.0
	3-21G	-0.03	0.28	0.0	0.22	0.40	26.03	-21.33	0.0	-21.33
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sup>1</sup>	STO-3G	-39.16	-4.54	0.0	-0.05	4.12	-11.98	-3.61	0.0	0.0
	3-21G	-40.52	-29.57	0.0	13.21	9.09	-31.63	-4.69	0.0	0.0
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sup>2</sup>	3-21G	44.50	-1.49	0.0	1.54	0.0	10.15	0.0	-1.00	0.0

<sup>1</sup>Conformation Cis.

<sup>2</sup>Conformation Trans.

**Table 24:** Composantes axiales et première hyperpolarisabilité moyenne obtenue par la méthode du champ fini en fonction des différentes bases utilisées.

Molecule	Base	$\beta_x$	$\beta_y$	$\beta_z$	$\langle\beta\rangle$
OCS	STO-3G	-21.82	0.0	0.0	21.82
	3-21G	-39.29	0.0	0.0	39.29
	6-31G	-28.02	0.0	0.0	28.02
	6-31G*	-14.95	0.0	0.0	14.95
	6-31G**	-14.95	0.0	0.0	14.95
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	STO-3G	0.82	0.0	0.48	0.96
	3-21G	2.08	0.0	1.03	2.32
	6-31G	1.75	0.0	0.68	1.88
	6-31G*	1.91	0.0	0.76	2.05
	6-31G**	6.55	0.0	6.50	9.23
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sup>1</sup>	STO-3G	-16.45	0.0	-11.81	20.25
	3-21G	-33.76	0.0	5.49	34.21
	6-31G	-44.08	0.0	6.11	44.48
	6-31G*	-40.74	0.0	4.20	40.95
	6-31G**	-35.31	0.0	11.04	36.99
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sup>2</sup>	STO-3G	-0.25	0.0	-3.69	3.70
	3-21G	14.55	0.0	24.26	28.29
	6-31G	12.53	0.0	28.14	30.81
	6-31G*	9.33	0.0	27.84	29.36
	6-31G**	9.32	0.0	27.34	28.88

<sup>1</sup> Conformation cis

<sup>2</sup> Conformation trans

**Table 25:** Composantes axiales et première hyperpolarisabilité moyenne obtenue par la méthode CPHF en fonction des différentes bases utilisées. Entre parenthèses, le  $\langle\beta\rangle$  obtenus par la méthode champ fini.

Molecule	Base	$\beta_x$	$\beta_y$	$\beta_z$	$\langle\beta\rangle$	$\frac{\langle\beta\rangle}{2}$
OCS	STO-3G	-43.66	0.0	0.0	43.66	21.83 (21.82)
	3-21G	-78.38	0.0	0.0	78.38	39.19 (39.29)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	STO-3G	0.17	2.17	0.0	2.18	1.08 (0.96)
	3-21G	0.59	4.98	0.0	5.01	2.50 (2.32)
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sup>1</sup>	STO-3G	-35.69	-20.13	0.0	40.45	20.23 (20.25)
	3-21G	-18.21	-65.89	0.0	68.36	34.18 (34.21)
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sup>2</sup>	3-21G	46.04	8.66	-1	46.85	23.43 (23.70)

<sup>1</sup> Conformation cis

<sup>2</sup> Conformation trans

## 5. Seconde hyperpolarisabilité ( $\gamma$ )

Comme nous l'avons déjà signalé précédemment, tous nos calculs de seconde hyperpolarisabilité ont été exécutés par la méthode CPHF. En effet la méthode du champ fini ne permet pas d'obtenir des résultats numériquement assez précis.

Ici aussi, le temps nous a manqué pour terminer nos calculs et les tables 26 à 28 donnent les valeurs obtenues en base STO-3G et 3-21G, sauf pour la molécule de  $C_3H_4$ , pour laquelle nous n'avons pas le résultat en 3-21G

Nous pouvons observer que la base STO-3G représente très mal cette seconde hyperpolarisabilité en observant la composante longitudinale  $\gamma_{xxxx}$  et la valeur moyenne  $\langle\gamma\rangle$ . La composante longitudinale  $\gamma_{xxxx}$  atteint des valeurs très importantes pour les molécules soufrées (OCS et  $CS_2$ ), ainsi que pour les molécules polyinsaturées comme l'allène et les vinylimines pour lesquelles  $\gamma_{xxxx}$  va de 1748 (allène) à 7146 ( $CS_2$ ). Pour ces mêmes molécules le  $\langle\gamma\rangle$  va de 673 à 1317 en base 3-21G.

Entre l'éthane et le propane, le fait d'ajouter un  $CH_2$  dans la chaîne double la valeur de la seconde hyperpolarisabilité moyenne.

Le cyclopropène, en base STO-3G, donne des valeurs beaucoup plus proches de celles du cyclopropane que de celles de l'allène qui lui est isoélectronique.

Les composantes  $\gamma_{xxxz}$ ,  $\gamma_{xxyz}$ ,  $\gamma_{xyyz}$ ,  $\gamma_{yyyy}$  et  $\gamma_{zzzz}$  sont nulles dans tous les cas.

**Table 26:** Composantes et seconde hyperpolarisabilité moyenne du dioxyde de carbone, du sulfure de carbone, du disulfure de carbone et de l'éthane en fonction de différentes bases utilisées.

Molec	Bases	$\gamma_{xxxx}$	$\gamma_{xxxxy}$	$\gamma_{xxxz}$	$\gamma_{xxyy}$	$\gamma_{xxyz}$	$\gamma_{xxzz}$	$\gamma_{xyyy}$	$\gamma_{xyyz}$	$\gamma_{xyzz}$	$\gamma_{xzzz}$	$\gamma_{yyyy}$	$\gamma_{yyyz}$	$\gamma_{yyzz}$	$\gamma_{yzzz}$	$\gamma_{zzzz}$	$\langle \gamma \rangle$
CO <sub>2</sub>	STO-3G	-83.95	0.0	0.0	-1.03	-3.27	4.81	0.0	0.0	0.0	0.0	-4.75	-0.46	-1.43	0.0	-3.58	-17.56
	3-21G	-170.8	0.0	0.0	70.09	0.0	70.09	0.0	0.0	0.0	0.0	31.80	0.0	10.60	0.0	31.80	38.88
OCS	STO-3G	-430.9	0.0	0.0	107.6	0.0	107.6	0.0	0.0	0.0	0.0	-17.87	0.0	-5.96	0.0	-17.87	-9.57
	3-21G	-1008	0.0	0.0	182.4	0.0	182.4	0.0	0.0	0.0	0.0	36.57	0.0	12.18	0.0	36.57	-36.22
CS <sub>2</sub>	STO-3G	-1648	0.0	0.0	210.3	0.0	210.3	0.0	0.0	0.0	0.0	-55.89	0.0	-18.64	0.0	-55.89	-191.2
	3-21G	-7612	0.0	0.0	275.9	0.0	275.9	0.0	0.0	0.0	0.0	-29.41	0.0	-9.81	0.0	-29.41	-1317
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	STO-3G	40.41	0.0	0.0	-7.11	0.0	-7.11	0.0	-5.89	0.0	5.89	-26.30	0.0	-8.76	0.0	-26.30	-11.63
	3-21G	287.3	0.0	0.0	103.0	0.0	103.0	0.0	-151.8	0.0	151.8	139.5	0.0	46.51	0.0	139.5	214.3

Table 27: Composantes et seconde hyperpolarisabilité moyenne du propane, de l'acétylène, de l'allène et du cyclopropane en fonction de différentes bases utilisées.

Molec	Bases	$\gamma_{xxxx}$	$\gamma_{xxxxy}$	$\gamma_{xxxz}$	$\gamma_{xxyy}$	$\gamma_{xxyz}$	$\gamma_{xxzz}$	$\gamma_{xyyy}$	$\gamma_{xyyz}$	$\gamma_{xyzz}$	$\gamma_{xzzz}$	$\gamma_{yyyy}$	$\gamma_{yyyz}$	$\gamma_{yyzz}$	$\gamma_{yzzz}$	$\gamma_{zzzz}$	$\langle \gamma \rangle$
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	STO-3G	90.24	-0.54	0.0	13.71	0.0	-20.83	-0.63	0.0	0.0	0.0	-31.58	0.0	-4.17	0.0	-39.68	0.87
	3-21G	1015	1.89	0.0	182.5	0.0	-40.58	0.0	0.0	2.11	0.0	100.0	0.0	286.8	0.0	151.4	424.9
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	STO-3G	-119.8	0.0	0.0	55.56	0.0	55.56	0.0	0.0	0.0	0.0	-3.34	0.0	-1.12	0.0	-3.34	18.70
	3-21G	-1.37	0.0	0.0	81.39	0.0	81.39	0.0	0.0	0.0	0.0	-3.68	0.0	-1.22	0.0	-3.68	62.87
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	STO-3G	-1538	0.0	0.0	52.13	0.0	52.13	0.0	0.0	0.0	0.0	-22.88	0.0	5.82	0.0	-22.88	-272.8
	3-21G																
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	STO-3G	-32.59	0.0	0.0	-10.86	0.0	-7.42	0.0	0.0	0.0	0.0	-32.59	0.0	-7.42	0.0	-34.42	-30.21
	3-21G	17.76	0.0	0.0	5.93	0.0	222.4	0.0	0.0	0.0	0.0	17.79	0.0	222.4	0.0	203.1	228.0

**Table 28:** Composantes et seconde hyperpolarisabilité moyenne des vinylamines et du cyclopropène en fonction de différentes bases utilisées.

Molec	Bases	$\gamma_{xxxx}$	$\gamma_{xxxy}$	$\gamma_{xxxz}$	$\gamma_{xxyy}$	$\gamma_{xxyz}$	$\gamma_{xxzz}$	$\gamma_{xyyy}$	$\gamma_{xyyz}$	$\gamma_{xyzz}$	$\gamma_{xzzz}$	$\gamma_{yyyy}$	$\gamma_{yyyz}$	$\gamma_{yyzz}$	$\gamma_{yzzz}$	$\gamma_{zzzz}$	$\langle \gamma \rangle$
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	STO-3G	1859	1055	0.0	-88.50	0.0	109.4	67.79	0.0	-41.07	0.0	-37.71	0.0	54.72	0.0	-28.12	388.9
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	STO-3G																
	3-21G	2538	2058	0.0	-166.9	0.0	81.41	19.84	0.0	-17.05	0.0	965.9	0.0	23.31	0.0	-13.32	673.4
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>1</sup>	STO-3G	-60.55	0.0	0.0	3.00	0.0	27.68	0.0	0.0	0.0	0.0	-199.3	0.0	53.03	0.0	-14.85	-21.46

---

<sup>1</sup> Cyclopropène

---

## IV. CONCLUSIONS.

Notre travail de recherche apporte des renseignements importants sur deux grands aspects de l'étude de la polarisabilité et, des premières et seconde hyperpolarisabilités moléculaire.

Du point de vue du calcul théorique, nous pouvons tirer trois grandes conclusions: premièrement, alors que la base minimale STO-3G est efficace pour ce qui est de l'optimisation des géométries et des calculs d'énergie, celle-ci représente très mal la polarisabilité  $\alpha$  et les hyperpolarisabilités  $\beta$  et  $\gamma$  [42-43].

Deuxièmement, l'utilisation d'une base où les orbitales de valence sont décomposées, comme dans la base étendue 3-21G, améliore déjà très nettement les résultats des calculs de polarisabilités. L'ajonction de fonctions de polarisation, par contre, ne semble pas améliorer de façon significative nos résultats. Il serait peut-être intéressant de poursuivre cette étude avec la base 3-21G\*\*, qui devrait être très efficace pour ce genre de calculs.

Troisièmement, les deux méthodes utilisées, la méthode du champ fini et la méthode Hartre-Fock couplée perturbée donnent des résultats équivalents pour le calcul de la polarisabilité  $\alpha$  et de la première hyperpolarisabilité  $\beta$ . Mais la méthode analytique (CPHF), qui ne propage pas d'erreurs numériques, est plus précise et permet d'atteindre la seconde hyperpolarisabilité  $\gamma$ .



Du point de vue de la polarisabilité moléculaire, notre travail permet de conclure qu'une molécule est d'autant plus polarisable qu'elle possède des atomes volumineux, comme le soufre, ou qu'elle possède de électrons  $\pi$  délocalisables (insaturations ou doublet libre). Ceci est valable aussi bien pour la polarisabilité  $\alpha$  que pour les hyperpolarisabilités  $\beta$  et  $\gamma$ .

Enfin, il faut surtout conclure de ce travail, que quelque soit la base, les tendances sont qualitativement similaires. Dans une étude prospective de type rapide, elles peuvent être utilisées, si l'on reste prudent, pour la conception de systèmes intéressants pour l'optique non-linéaire.

---

## V. REFERENCES.

- [1] R.Fischer et M.Schubert, *Annal. Phys.* **43**, 455 (1986).
- [2] E.Abraham, C.Seaton et D.Smith, *Pour la Science* (Avril 1983), p. 85.
- [3] S.D.Smith, *Acta Phys. Australia* **56**, 75 (1984).
- [4] J.Zyss, *J. Chem. Phys.* **70**, 3333, (1979).
- [5] J.Zyss, *J. Chem. Phys.* **70**, 3341, (1979).
- [6] J.Zyss, *J. Chem. Phys.* **71**, 909, (1979).
- [7] citons entre autres:
  - a) P.N.Butcher, *Nonlinear Optical Phenomena*, Ohio State Univ. (1965).
  - b) N.Bloembergen, *Nonlinear Optics*, (Benjamin, New-York, 1965).
  - c) A.D.Buckingham et B.J.Orr, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **21**, 195 (1967).
  - d) C.Flytzanis, *Theory of Nonlinear Optical Susceptibilities*, dans *Quantum Electronics: a Traetise*, édité par H.Rabin et C.L.Tang (Acad. Press, 1975), vol 1 (Nonlinear Optics), Part A, p. 9.
  - e) A.Yariv, *Quantum Electronics* (Wiley, New-York, 1975).
  - f) Y.R.Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New-York, 1984).
- [8] I.Tarassov, *Bases physiques de l'Electronique Quantique* (Mir, Moscou, 1979).
- [9] J.Wilson et J.F.B.Hawkes, *Optoelectronics: An Introduction*, Prentice-Hall International Series in Optoelectronics, édité par P.J.Dean (Prentice-Hall, 1983).
- [10] A.Hinchliffe et R.W.Munn, *Molecular Electromagnetism* (Wiley, 1985).

- 
- [11] Pour écrire ce chapitre, nous nous sommes basés sur:
- W.Kauzmann, *Quantum Chemistry, An Introduction* (Acad. Press, New-York, 1957).
  - A.Szabo et N.S.Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Macmillan, New-York, 1982).
  - W.J.Hehre, L.Radom, P.V.R.Schleyer et J.A.Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (Wiley, New-York, 1986).
- [12] E.Schrödinger, Ann. Physik 79, 361 (1926).
- [13] M.Born et J.Oppenheimer, Ann. Physik 84, 571 (1927).
- [14] B.Douglas, D.H.Mc Daniel et J.J.Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry* (Wiley, New-York, 1983).
- [15] J.C.Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929).
- [16] D.H.Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci. 24, 328 (1928).
- [17] V.Fock, Z. Physik 61, 126 (1930).
- [18] C.C.J.Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- [19] R.S.Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955).
- [20] W.J.Hehre, R.F.Stewart et J.A.Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969).
- [21] J.S.Binkley, J.A.Pople and W.J.Hehre, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980).
- [22] W.J.Hehre, R.Dietrichfield and J.A.Pople, J. Chem. Phys. 56 (1972).
- [23] P.C.Hariharan and J.A.Pople, Chem. Phys. Lett. 66 (1972).
- [24] P.C.Hariharan et J.A.Pople, Theor. Chim. Acta 28, 213 (1973).
- [25] W.J.Hehre, L.Radom, P.v.R.Schleyer and J.A.Pople, *Ab Initio Moléular Orbital Theory*, (Wiley, New-York, 1986).

- [26] A.D.Mc Lean et M.Yoshimine, J. Chem. Phys. 47, 1927 (1967).
- [27] H.D.Cohen et C.C.J.Roothaan, J. Chem. Phys. 43, S34 (1965).
- [28] J.A.Pople, L.W.Mc Iver et N.S.Ostlund, J. Chem. Phys. 49, 2960 (1968).
- [29] J.Zyss et G.Berthier, J. Chem. Phys. 77, 3635 (1982).
- [30] H.Rutishauser, Numer. Mathematik. 5, 48 (1963).
- [31] G.J.B.Hurst et M.Dupuis, *Molecular Polarisability and Hyperpolarisabilities from Coupled-Perturbed Hartree-Fock Theory* (I.B.M., New-York).
- [32] J.Gerratt and I.M.Mills, J. Chem. Phys. 49, 1719 (1968).
- [33] P.Pulay, Mol. Phys. 17, (1969).
- [34] J.A.Pople, R.Krishnan, H.B.Schlegel and J.S.Binkley, Int. J. Quantum Chem. Symp. 13, 225 (1979).
- [35] P.Pulay, J. Chem. Phys. 78, 5043 (1983).
- [36] C.E.Dykstra and P.G.Jasien, Chem. Phys. Lett. 109, 388 (1984).
- [37] J.S.Binkley, M.J.Frish, D.J.Defrees, K.Raghavachari, R.A.Witheside, H.B.Schlegel, E.M. Fluder et J.A.Pople, *Gaussian 82* (Carnegie-Melon University, 1981).
- [38] H.J.M.Bowen and M.A.D.Phil, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (London: The Chemical Society Burlington House W1, 1958).
- [39] J.M.André, J.Delhalle, J.G.Fripiat, G.Hennico and J.Picha, Int. J. of Quantum Chemistry, Quantum Symposium, 22, 665, (1988).
- [40] V.Bodart, Thèse de Doctorat, FNDDP (1987).

- [41] Landölt und Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Band II, Teil 8, (Springer, Berlin, 1962).
- [42] P.A.Christiansen et E.A.Mc Cullough Jr., Chem. Phys. Lett. 51, 468 (1977).
- [43] P.A.Christiansen et E.A.Mc Cullough Jr., Chem. Phys. Lett. 63, 570 (1979).

X



20.194.307